



UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
NÚCLEO DE SUCRE  
ESCUELA DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUIMICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE AGENTES COMPATIBILIZANTES  
OBTENIDOS A PARTIR DE POLIETILENOS FUNCIONALIZADOS CON  
ANHÍDRIDO MALEICO Y DERIVADOS DE AMINOPIRIDINA  
(Modalidad: Tesis de Grado)

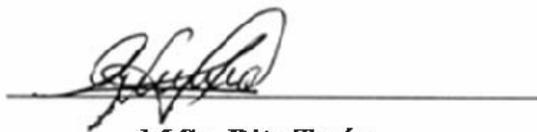
MARÍA JOSÉ ROJAS BELIZARIO

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA  
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

CUMANÁ, 2013

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE AGENTES COMPATIBILIZANTES  
OBTENIDOS A PARTIR DE POLIETILENOS FUNCIONALIZADOS CON  
ANHÍDRIDO MALEICO Y DERIVADOS DE AMINOPIRIDINA**

**APROBADO POR:**



**M.Sc. Rita Tenía  
Tutor**



**Dra. Blanca Rojas de Gáscue  
Jurado Principal**



**Dr. Asdrúbal Cedeño  
Jurado Principal**

## INDICE GENERAL

DEDICATORIA .....	i
AGRADECIMIENTO .....	ii
LISTA DE ABREVIATURAS .....	vii
RESUMEN .....	viii
INTRODUCCIÓN .....	1
Polímeros .....	1
Poliétileno .....	3
Reacción de funcionalización .....	5
Agente Compatibilizante .....	8
Reacción de condensación .....	10
Aplicación de los nanotubos de carbono (NTC) en materiales poliméricos.....	14
METODOLOGÍA .....	16
Materiales.....	16
Funcionalización de los polietilenos.....	17
Síntesis de los agentes compatibilizantes mediante reacción de condensación.....	18
Caracterización de los monómeros por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) .....	18
Caracterización de los polímeros originales y modificados por FTIR .....	18
Determinación del grado de funcionalización para los polietilenos funcionalizados..	19
Caracterización por calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	20
Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB) .....	21
Dispersión de nanotubos de carbono en PE.....	22
RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	24
Caracterización de los polietilenos de partida .....	24
Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier .....	24
Calorimetría diferencial de barrido.....	25
Microscopia electrónica de barrido.....	28
Caracterización de los monómeros por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.....	29
Acrilamida (AAm).....	29
Anhídrido maleico (MAH) .....	31
2-Aminopiridina (2-Ampy).....	32
4-Aminopiridina (4-Ampy).....	33
Caracterización de los polietilenos funcionalizados con acrilamida (PE-g-AAm) .....	35
Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier .....	35
Calorimetría diferencial de barrido.....	39
Microscopia electrónica de barrido (MEB) .....	42
Caracterización de los polietilenos funcionalizados con anhídrido maleico (PE-g-MAH).....	43

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier .....	43
Calorimetría diferencial de barrido .....	46
Microscopia electrónica de barrido.....	49
Determinación del grado de funcionalización de los polietilenos originales modificados con acrilamida y anhídrido maleico .....	50
Caracterización de las nuevos agentes compatibilizantes usando 4-aminopiridina (4- Ampy) .....	52
Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier .....	52
Calorimetría diferencial de barrido.....	55
Microscopia electrónica de barrido.....	60
Caracterización de las nuevos agentes compatibilizantes usando 2-aminopiridina (2- Ampy) .....	61
Espectroscopia infrarrojo por transformada de Fourier.....	61
Calorimetría diferencial de barrido.....	64
Microscopia electrónica de barrido.....	67
Caracterización de los nanotubos de carbono por microscopia electrónica de barrido. .....	68
Caracterización de los nanocompuestos por microscopia electrónica de transmisión (MET). .....	69
CONCLUSIONES .....	72
BIBLIOGRAFIA .....	73
HOJA DE METADATOS .....	77

## DEDICATORIA

A:

Dios porque con amor eterno me ha amado, prolongando cada día su misericordia y fidelidad. Cuando pensé en detenerme, me recordó Josué 1:9 “Mira que te mando que te esfuerces y seas valiente; no temas ni desmayes, porque Jehová tu Dios estará contigo en dondequiera que vayas”.

Mis padres de excelencia, Petronila Belizario y José Rojas, quienes con su guía, apoyo extraordinario y sobre todo, inmenso amor de manera perpetua, han inspirado mi corazón a conquistar mis sueños. Bienaventurada soy de ser su hija.

Mi hermana Carla Rojas, por su carácter de guerrera valiente, cualidad que me ha dado fortaleza en el campo de batalla. Sus cuidados, cariños y detalles, alimentan mi vida sobreabundantemente.

Mi abuelito, Manuel Belizario, merecedor de mi cariño y respeto por ser tan consentidor y entregarme momentos de calidad que siempre atesoraré.

La Profa. Rita Tenía, por ser una tremenda tutora, motivando en tiempos de duda, exigiendo en momentos oportunos, y enseñando, con el ejemplo, además de ciencia, valores como la responsabilidad, puntualidad, humildad y generosidad, mostrando siempre gran disposición y corazón voluntario.

## AGRADECIMIENTO

A:

Dios por ser lámpara a mis pies y lumbrera a mi camino, por multiplicar las fuerzas cuando no tenía ningunas y demostrarme que “todas las promesas de Dios son en él Sí y en él Amén” (2 Corintios 1:20). Esta es la palabra que me ha sostenido: “Jehová te pastoreará siempre, y en las sequías saciará tu alma, y dará vigor a tus huesos; y serás como huerto de riego, y como manantial de aguas, cuyas aguas nunca faltan” Isaías 58:11.

La M.Sc Rita Tenía, por otorgarme el privilegio de llevar a cabo este maravilloso trabajo de investigación, edificarme y animarme en el desarrollo de la ciencia, guiarme cuando había perdido el enfoque y brindarme su amistad incondicional. Asimismo, por ser ejemplo de constancia, disciplina y organización. Me enseñó que cuando tenemos las prioridades claras, existe tiempo para todo.

La Dra. Blanca Rojas de Gáscue por abrir las puertas de su laboratorio para desarrollar este trabajo, brindarme su ayuda y conocimientos valiosísimos en el área de investigación, por su transparencia y por su amistad.

Al TSU José Luis Prin, por su corazón voluntario y gran disposición de enseñar, aprender y apoyar.

Mis padres Petronila Belizario y José Rojas, columna vertebral de mis sueños.

Mi hermana Carla Rojas, por apoyarme, aun en la distancia.

La Universidad de Oriente, por ser mi casa de estudios y lugar de experiencias inigualables que han marcado mi vida.

Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas “Dra. Susan Tai” por permitirme alcanzar esta meta en sus instalaciones.

Todos los profesores que contribuyeron con mi formación académica, muy especialmente, Dr. Marcos Loroño, Dr. Gustavo Liendo y Dr. Francisco López.

Mis compañeros del laboratorio de polímeros Pablo Guzmán, Daniel Contreras, Aníbal Alveláez, Moisés Rivero, Henry, Prof. José L. Benitez, Prof. Arnaldo Ramírez y la Profa. Ingrid Rojas. Ellos me hicieron sentir en familia.

Mis amigos Gabriela Parejo, Elibeth Salazar, Carla Abanto, Alcides Márquez, Ana Paola Rivas, Nohelys Rodríguez por su amor sin condiciones y cordiales consejos. Ellos son, en mi vida, la bendición de Dios, que enriquece y no añade tristeza.

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Reactivos empleados en la síntesis de los agentes compatibilizantes .....	16
Tabla 2. Condiciones experimentales de la condensación de PE-g-MAH con los derivados aromáticos de aminas. ....	18
Tabla 3. Porcentaje molar de dietilmaleato (DEM) en las muestras patrones.....	19
Tabla 4. Bandas de absorción de PEAD .....	25
Tabla 5. Propiedades térmicas de los diferentes polietilenos analizados. ....	27
Tabla 6. Bandas de absorción características de AAm .....	30
Tabla 7. Bandas de absorción características de MAH .....	32
Tabla 8. Bandas de absorción de 2-Ampy .....	33
Tabla 9. Bandas de absorción de 4-ampinopiridina.....	35
Tabla 10. Bandas de absorción de PEZr-g-AAm y PE7000F-g-AAm.....	37
Tabla 11. Propiedades térmicas del PEZr funcionalizado con acrilamida (PEZr-g-AAm) .....	40
Tabla 12. Propiedades térmicas del PE7000F funcionalizado con acrilamida (PE7000F-g-AAm) .....	42
Tabla 13. Bandas de absorción características del PE-g-MAH .....	44
Tabla 14. Propiedades térmicas de los polietilenos originales y funcionalizados con anhídrido maleico. ....	49
Tabla 15. Áreas de los PE patrones obtenidos por FTIR.....	50
Tabla 16. Áreas de los PEZr y el PE7000F funcionalizados con acrilamida (AAm) y anhídrido maleico (MAH) obtenidos por FTIR.....	51
Tabla 17. Grado de funcionalización (GF) de los polietilenos originales .....	52
Tabla 18. Bandas características de los PE-g-MAH/4-Ampy .....	55
Tabla 19. Propiedades térmicas de los agentes compatibilizantes sintetizados a partir de PEZr-g-MAH y 4-ampy .....	57
Tabla 20. Propiedades térmicas de los agentes compatibilizantes sintetizados a partir de PE7000F-g-MAH y 4-ampy.....	60
Tabla 21. Bandas características de los PE-g-MAH/2-Ampy .....	63
Tabla 22. Propiedades térmicas de los agentes compatibilizantes sintetizados a partir de PEZr-g-MAH y 2-ampy a diferentes proporciones.....	65
Tabla 22. Propiedades térmicas de los agentes compatibilizantes sintetizados a partir de PE7000F-g-MAH y 2-ampy.....	67

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema general del proceso de polimerización: n monómeros M, producen un polímero de longitud n.....	1
Figura 2. Algunos polímeros de adición y condensación importantes.....	2
Figura 3. Esquema simplificado de la síntesis del polietileno.....	3
Figura 4. Clasificación del polietileno (a) PEBD, (b) PELBD y (c) PEAD (Peacock, 2000).....	4
Figura 5. Representación esquemática de un polímero funcionalizado.....	5
Figura 6. Mecanismo de la reacción de funcionalización. Tipos de terminación: (a) Abstracción intermolecular (b) abstracción intramolecular (c) funcionalización oligomérica y (d) acoplamiento (Spencer, <i>et al.</i> , 2003).....	6
Figura 7. Mezcla polimérica compatibilizada: (a) poliamida, (b) agente compatibilizante y (c) poliolefina.....	8
Figura 8. Reacciones de condensación: (a) amidación y (b) imidación.....	11
Figura 9. Reacción entre PP-g-MAH y una diamina alifática.....	12
Figura 10. Unidades de 1,4-diaminobutano injertadas a PE-g-MAH.....	12
Figura 11. (a) Aminometilpiridina y (b) derivado de aminopireno.....	13
Figura 12. Sistema experimental para los procesos de (a) funcionalización de PEAD (b) extracción Soxhlet y (c) modificación por condensación.....	17
Figura 13. Representación esquemática del protocolo aplicado en el DSC.....	21
Figura 14. Espectro de infrarrojo de los polietilenos originales: (a) PEZr y (b) PE7000F.....	24
Figura 15. Barrido de calentamiento en el DSC de los polietilenos originales: (a) PEZr y (b) PE7000F.....	26
Figura 16. Barrido de enfriamiento de los polietilenos de alta densidad originales: (a) PEZr y (b) PE7000F.....	26
Figura 17. Representación de: (a) morfología de polietileno en tres fases: cristalina (I), interfacial (II) y amorfa (III), y (b) empaquetamiento lamelar de un polímero semicristalino. (Peacock, 2000).....	27
Figura 18. Representación esquemática de una esferulita (Peacock, 2000).....	28
Figura 19. Micrografías MEB del PEZr: (a) 2,5 $\mu\text{m}$ y (b) 1 $\mu\text{m}$ .....	28
Figura 20. Representación esquemática de los “stacks” obtenidos por MEB.....	29
Figura 21. Espectro de infrarrojo del monómero acrilamida.....	30
Figura 22. Espectro de infrarrojo del monómero anhídrido maleico.....	31
Figura 23. Espectro de infrarrojo de 2-aminopiridina.....	33
Figura 24. Espectro de infrarrojo de 4-aminopiridina.....	34
Figura 25. Espectro de infrarrojo de (a) PEZr y (b) PEZr-g-AAm.....	36
Figura 26. Espectro de infrarrojo de (a) PE7000F y (b) PE7000F-g-AAm.....	36
Figura 27. Espectro FT-IR de cada polietileno original y funcionalizado entre 1300-750 $\text{cm}^{-1}$ : (a) PEZr, (b) PE7000F, (c) PEZr-g-AAm y (d) PE7000F-g-AAm.....	37
Figura 28. Mecanismo propuesto para (a) funcionalización de PE con AAa, (b) funcionalización de PE con oligómero de AAa y (c) formación de entrecruzamientos.....	38
Figura 29. Barridos de calentamiento de (a) PEZr y (b) PEZr-g-AAa.....	39

Figura 30. Barridos de enfriamiento de (a) PEZr y (b) PEZr-g-AAm.....	40
Figura 31. Barridos de calentamiento de (a) PE7000F y (b) PE7000F-g-AAm.....	41
Figura 32. Barridos de enfriamiento de (a) PE7000F y (b) PE7000F-g-AAm.....	41
Figura 33. Micrografía MEB de PEZr (a) antes y (b) después de funcionalizarlo con AAm.....	42
Figura 34. Espectro de infrarrojo de (a) PEZr y (b) PEZr-g-MAH.....	43
Figura 35. Espectro de infrarrojo de (a) PE7000F y (b) PE7000F-g-MAH.....	44
Figura 36. Hidrólisis de PE-g-MAH.....	45
Figura 37. Mecanismos de terminación propuestos para la reacción de funcionalización del PE con MAH: (a) desproporción, (b) abstracción de hidrógeno y (c) combinación (Yang <i>et al.</i> , 2003).....	46
Figura 38. Barridos de calentamiento de (a) PEZr y (b) PEZr-g-MAH.....	47
Figura 39. Barridos de calentamiento de (a) PE7000F y (b) PE7000F-g-MAH.....	47
Figura 40. Barridos de enfriamiento de (a) PEZr y (b) PEZr-g-MAH.....	48
Figura 41. Barridos de enfriamiento de (a) PE7000F y (b) PE7000F-g-MAH.....	49
Figura 42. Micrografía MEB de PEZr (a) antes y (b) después de funcionalizarlo con MAH.....	50
Figura 43. Curva de calibración usada para la determinación del grado de funcionalización de los polietilenos funcionalizados.....	51
Figura 44. Espectro de infrarrojo de (a) PEZr-g-MAH, (b) PEZr-g-MAH/4-Ampy 1:0,5 y (c) PEZr-g-MAH/4-Ampy 1:1.....	53
Figura 45. Espectro de infrarrojo de (a) PE7000F, (b) PE7000F-g-MAH/4-Ampy 1:0,5 y (c) PE7000F-g-MAH/4-Ampy 1:1.....	54
Figura 46. Reacción de formación de los nuevos agentes compatibilizantes con 4-Ampy. .....	54
Figura 47. Barridos de calentamiento de los agentes compatibilizantes sintetizados a partir de PEZr-g-MAH y 4-aminopiridina a diferentes proporciones.....	56
Figura 48. Barridos de enfriamiento de los agentes compatibilizantes sintetizados a partir de PEZr-g-MAH y 4-aminopiridina a diferentes proporciones.....	57
Figura 49. Barridos de calentamiento de los agentes compatibilizantes sintetizados a partir de PE7000F-g-MAH y 4-aminopiridina a diferentes proporciones.....	58
Figura 50. Barridos de enfriamiento de los agentes compatibilizantes sintetizados a partir de PE7000F-g-MAH y 4-aminopiridina a diferentes proporciones.....	59
Figura 51. Micrografía MEB de PEZr-g-MAH/4-Ampy en diferentes proporciones (a) 1:0,5 y (b) 1:1.....	60
Figura 52. Espectro de infrarrojo de (a) PEZr-g-MAH, (b) PEZr-g-MAH/2-Ampy 1:0,25, (c) PEZr-g-MAH/2-Ampy 1:0,5 y (d) PEZr-g-MAH/2-Ampy 1:1.....	61
Figura 53. Espectro de infrarrojo de (a) PE7000F-g-MAH, (b) PE7000F-g-MAH/2- Ampy 1:0,25, (c) PE7000F-g-MAH/2-Ampy 1:0,5 y (d) PE7000F-g-MAH/2-Ampy 1:1 .....	62
Figura 54. Barridos de calentamiento de los agentes compatibilizantes sintetizados a partir de PEZr-g-MAH y 2-aminopiridina a diferentes proporciones.....	64
Figura 55. Barridos de enfriamiento de los agentes compatibilizantes sintetizados a partir de PEZr-g-MAH y 2-aminopiridina a diferentes proporciones.....	65
Figura 56. Barridos de calentamiento de los agentes compatibilizantes sintetizados a	

partir de PE7000F-g-MAH y 2-aminopiridina a diferentes proporciones.....	66
Figura 57. Barridos de enfriamiento de los agentes compatibilizantes sintetizados a partir de PE7000F-g-MAH y 2-aminopiridina a diferentes proporciones.....	66
Figura 58. Micrografía MEB de PEZr-g-MAH/2-Ampy a diferentes proporciones: (a) 1:0,5 y (b) 1:1.....	67
Figura 59. Micrografías por MEB de NTC a diferentes resoluciones (a) 50 nm, (b) 25 nm, (c) 20 nm y (d) 10 nm.....	68
Figura 60. Micrografía MEB de nanotubos de carbono sin modificar (Yuen et al., 2007).....	69
Figura 61. Micrografías MET de (a) PEZr/NTC, (b) PEZr/NTC/PEZr-g-MAH-4-Ampy y (c) detalle de la figura (b).....	70
Figura 62. Interacción entre el agente compatibilizante y los NTC cargados a la matriz de PP (Thomassin <i>et al.</i> , 2010).....	71

## LISTA DE ABREVIATURAS

PE. Polietileno  
PEAD. Polietileno de alta densidad  
PEZr. Polietileno de alta densidad sintetizado con un catalizador de zirconoceno  
PE7000F. Polietileno de alta densidad grado 7000F  
AAm. Acrilamida  
MAH. Anhídrido maleico  
2-Ampy. 2-aminopiridina  
4-Ampy. 4-aminopiridina  
DBPH. 2,5-dimetil-2,5-(di-*t*-butilperoxi)hexano  
*o*-DCB. *o*-diclorobenceno  
FT-IR. Siglas en inglés para espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier  
DSC. Siglas en inglés para calorimetría diferencial de barrido  
MEB. Microscopia electrónica de barrido  
PEZr-*g*-AAm. Polietileno de alta densidad sintetizado con un catalizador de zirconoceno funcionalizado con acrilamida  
PE7000F-*g*-AAm. Polietileno de alta densidad grado 7000F funcionalizado con acrilamida  
PEZr-*g*-MAH. Polietileno de alta densidad sintetizado con un catalizador de zirconoceno funcionalizado con anhídrido maleico  
PE7000F-*g*-MAH. Polietileno de alta densidad grado 7000F funcionalizado con acrilamida  
PEZr-*g*-MAH/2-Ampy. Polietileno de alta densidad sintetizado con un catalizador de zirconoceno funcionalizado con anhídrido maleico y condensado con 2-aminopiridina  
PE7000F-*g*-MAH/2-Ampy. Polietileno de alta densidad grado 7000F funcionalizado con acrilamida y condensado con 2-aminopiridina  
PEZr-*g*-MAH/4-Ampy. Polietileno de alta densidad sintetizado con un catalizador de zirconoceno funcionalizado con anhídrido maleico y condensado con 4-aminopiridina  
PE7000F-*g*-MAH/4-Ampy. Polietileno de alta densidad grado 7000F funcionalizado con acrilamida y condensado con 4-aminopiridina

## RESUMEN

El objetivo de esta investigación se fundamentó en la síntesis y caracterización de nuevos agentes compatibilizantes obtenidos a partir de polietilenos de alta densidad, acrilamida, anhídrido maleico y derivados de aminopiridina en solución. El proceso se llevó a cabo mediante reacciones de funcionalización y condensación. Los productos fueron caracterizados por espectroscopia FT-IR, DSC y MEB. En el análisis por FT-IR se detectaron bandas de absorción características del polietileno: vibraciones de tensión C-H a 2919 y 2850  $\text{cm}^{-1}$  y vibraciones de deformación C-H a 1465, 1365 y 724  $\text{cm}^{-1}$ . Además, estiramientos de C=O en grupos amida e imida a 1720 y 1776  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, y absorciones a 770 y 820  $\text{cm}^{-1}$  en la huella dactilar diferenciando las posiciones 2-Ampy y 4-Ampy. Esto evidenció la inserción exitosa de los derivados de aminopiridina en la cadena de PE. Los grados de funcionalización se estimaron a partir de una curva de calibración obtenida por espectroscopía FT-IR y patrones de PE-g-DEM, resultando altos porcentajes cuando se funcionalizó el PEZr con AAm y el PE7000F con MAH. Los análisis por DSC reflejaron que los nuevos agentes compatibilizantes disminuyeron significativamente su temperatura de fusión, temperatura de cristalización,  $T_c$ , y entalpía de fusión,  $\Delta H_f$ , en comparación con el PE de partida. Esto originó un descenso drástico en el grado de cristalinidad ( $1-\lambda$ ) desde 66% (PE) hasta 44% para el PE-g-MAH/2-Ampy y 34% en el PE-g-MAH/4-Ampy. La caracterización por MEB evidenció el cambio en la morfología. En resumen, todos los resultados obtenidos (FTIR, DSC, y MEB) revelan que los nuevos agentes compatibilizantes poseen grupos funcionales suficientes para interactuar exitosamente para ser aplicados como agentes de dispersión de NTC en el campo del diseño de nanomateriales, debido a que conservan en su estructura anillos aromáticos.

Palabras o frases claves: polietileno, funcionalización, agentes compatibilizantes, reacciones de condensación, aminación.

# INTRODUCCIÓN

## Polímeros

Los polímeros se han usado desde el principio de la civilización humana. Las herramientas prehistóricas y los refugios se construían con madera y paja, constituidos por un biopolímero de la glucosa, conocido como celulosa. La ropa se hacía de la piel y el pelo de los animales, la cual contiene proteínas, que son biopolímeros de los aminoácidos. Luego del descubrimiento del fuego, se empezaron a hacer utensilios de cerámica y vidrio, utilizando polímeros inorgánicos naturales (Wade, 2004).

Químicamente, los polímeros son materiales de alta masa molar constituidos por miles de unidades repetitivas de menor tamaño conocidas como monómeros (M), que se enlazan covalentemente entre sí a través de un proceso denominado polimerización, cuyo esquema general se representa en la figura 1. El término se deriva de las palabras griegas *poly*, que significa muchos, y *mero* que significa parte (Gooch, 2007).

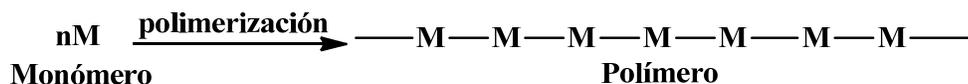


Figura 1. Esquema general del proceso de polimerización: n monómeros M, producen un polímero de longitud n.

La polimerización puede ocurrir por dos mecanismos principalmente: por adición y condensación. La primera consiste en la adición rápida de una molécula a una cadena de polímeros en crecimiento, generalmente con un intermedio reactivo (catión, radical o anión) en el extremo de crecimiento de la cadena. Los monómeros generalmente son alquenos y la polimerización implica adiciones sucesivas a los dobles enlaces. Por su parte, cuando el proceso se lleva a cabo por condensación, se forman nuevos enlaces con pérdida de una molécula pequeña entre los monómeros. Las condensaciones más frecuentes implican la formación de amidas y ésteres (McMurry, 2000).

Ejemplos importantes de polímeros obtenidos por adición y condensación se representan en la figura 2. Los cuatro superiores son polímeros que se producen a nivel nacional.

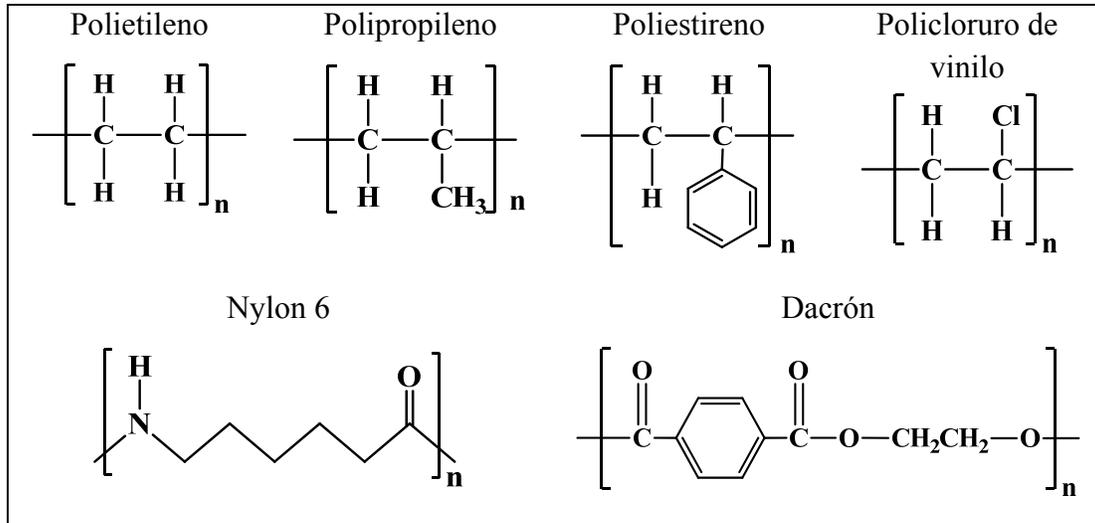


Figura 2. Algunos polímeros de adición y condensación importantes.

Actualmente, cuando se habla de polímeros generalmente se hace referencia a polímeros orgánicos sintéticos, los cuales en menos de 150 años han revolucionado el campo de los materiales. Las razones de la importancia comercial y tecnológica de los polímeros son (Brydson, 1999):

- Fácil moldeo para conformar partes de complicada geometría, sin necesidad de procesamientos posteriores.
- Baja densidad con respecto a los metales y a los cerámicos, buena relación de resistencia al peso, alta resistencia a la corrosión y baja conductividad eléctrica y térmica.
- Volumen competitivo en costo con los metales.
- Menor energía que los metales para su producción, ya que las temperaturas de síntesis de dichos materiales son generalmente mucho más bajas que los metales.
- Algunos son translucidos y transparentes, lo cual los hace competitivos con el vidrio en algunas aplicaciones.
- Se pueden usar ampliamente en materiales compuestos.

Dentro de las aplicaciones destacan: ropa de nylon y poliéster, alfombras de polipropileno, coches con componentes plásticos de poliuretano y ruedas de caucho sintético; además, se utilizan corazones artificiales y órganos hechos con polímeros de siliconas y muchos de los componentes de los bolígrafos, computadores, juguetes y aparatos electrodomésticos están elaborados de materiales poliméricos plásticos.

## Polietileno

Entre los polímeros sintéticos, el polietileno (PE) presenta la fórmula más simple constituida únicamente con carbono e hidrogeno,  $(-CH_2-CH_2-)_n$ . Se obtiene mediante la polimerización del etileno (Figura 3).

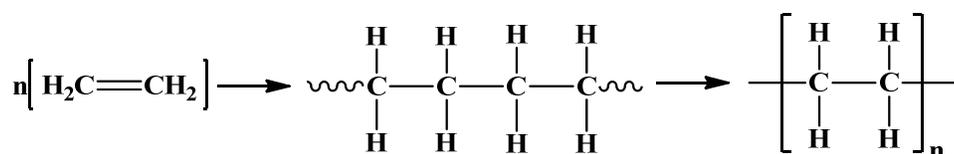


Figura 3. Esquema simplificado de la síntesis del polietileno.

En forma general se puede clasificar el polietileno de acuerdo a su densidad en tres tipos diferentes (Figura 4):

- Polietileno de baja densidad (PEBD); se obtiene por polimerización del etileno a altas presiones por el mecanismo de radicales libres. Posee una estructura muy ramificada, por lo que tienen menor porcentaje de cristalinidad, menor opacidad, puntos de fusión más bajos, menor dureza superficial y gran flexibilidad. Su densidad está comprendida entre  $0,910 - 0,925 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ; es incoloro, inodoro y no toxico (López, 1997).
- Polietileno lineal de baja densidad (PELBD): se produce utilizando catalizadores de coordinación de tipo Ziegler, Phillips o Standard Oil, copolimerizando el etileno con una  $\alpha$ -olefina. Generalmente contiene ramificaciones cortas de longitud controlada, pero dispuestas al azar a lo largo de la cadena principal. Posee mediana cristalinidad y flexibilidad variable. Su densidad oscila entre  $0,930-0,940 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$  (Roca, 2005)

- Polietileno de alta densidad (PEAD): se obtiene por polimerización del etileno a presiones relativamente bajas utilizando catalizadores Ziegler-Natta y Metalocenos o por proceso Phillips. Posee una estructura lineal y alta masa molar, lo cual le confiere una mayor cristalinidad y baja permeabilidad a los gases y vapores. Su densidad oscila entre  $0,941 - 0,954 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$  es blanquecino, inodoro, no toxico y resistente tanto a esfuerzos como a agentes químicos (Peacock, 2000).

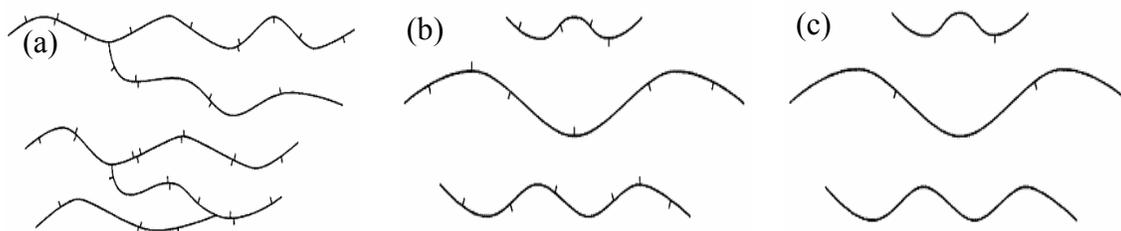


Figura 4. Clasificación del polietileno (a) PEBD, (b) PELBD y (c) PEAD (Peacock, 2000).

Los principales atractivos del polietileno, además de su precio y abundancia, que le han llevado a categorizarse como el plástico de mayor demanda en la actualidad, son los siguientes: excelentes propiedades como aislante eléctrico en un amplio intervalo de frecuencia, buena procesabilidad, alta tenacidad, alta flexibilidad, tendencia a cristalizar y, en películas delgadas, cierto grado de transparencia. (Roca, 2005). Por ello, es útil en artículos como tuberías, fibras, películas, revestimientos, envases, utensilios caseros, aparatos quirúrgicos, juguetes, artículos de fantasía, instalaciones químicas, entre otros (Villanueva, 2009).

Todas las propiedades antes mencionadas colocan al PE en una posición interesante para el desarrollo de nuevos materiales, pero la naturaleza apolar de su estructura alifática no le permite tener afinidad termodinámica con muchos polímeros polares de alto interés tecnológico. En este sentido, la reacción de funcionalización constituye una vía para modificarlo químicamente, introducir nuevas propiedades, potenciar las ya presentes y otorgar diferente reactividad frente a ciertos agentes que permitan obtener compatibilizantes efectivos que puedan usarse en mezclas (Martinelli *et al.*, 2003).

## Reacción de funcionalización

La reacción de funcionalización consiste en incorporar grupos funcionales reactivos a la cadena polimérica (Figura 5). Puede llevarse a cabo en solución, en fundido o por extrusión. Un polímero funcionalizado es considerado un compuesto con grupos funcionales específicos capaz de participar en diferentes procesos químicos sin sufrir degradación (Martinelli *et al.*, 2003).

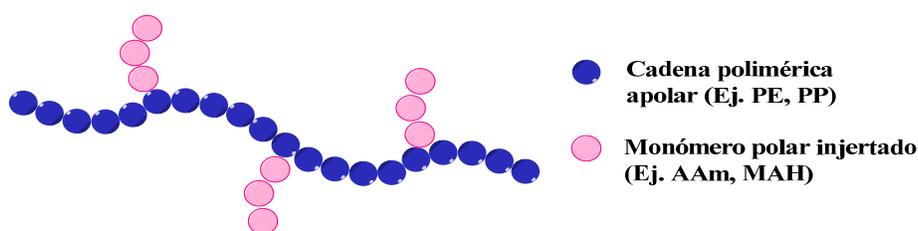


Figura 5. Representación esquemática de un polímero funcionalizado.

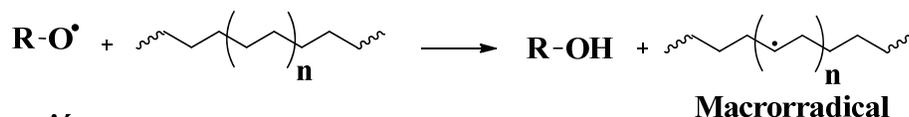
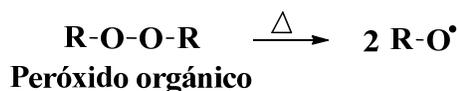
En forma general, existen dos tipos de preparación de polímeros funcionalizados: por polimerización o copolimerización de monómeros que contienen los grupos funcionales deseados y por modificación química de polímeros preformados. De ambas alternativas, la segunda es la más utilizada, ya que permite partir de un material cuyas propiedades y características ya son conocidas. Además, es una técnica menos laboriosa, muy simple y económica, desde el punto de vista sintético.

La selección del monómero a ser injertado en la poliolefina, que generará el polímero funcionalizado, debe hacerse considerando que el mismo sea insaturado, polar y estable a la temperatura de la reacción de funcionalización. Entre los compuestos que se han utilizado, se reportan reactivos de baja masa molar derivados de ácidos orgánicos polares como los maleatos, fumaratos y anhídridos, así como moléculas más reactivas, que puedan introducir grupos hidroxilo dentro de la cadena como el ácido acrílico (Rojas de Gáscue *et al.*, 2005).

El mecanismo de funcionalización del polietileno de alta densidad ocurre a través de una

reacción de adición vía radicales libres, con tres etapas bien diferenciadas: iniciación, propagación y terminación (Spencer *et al.*, 2003), que originan diferentes injertos de monómero a partir de un solo evento de iniciación (Figura 6).

**Iniciación:**



**Propagación:**



**Terminación:**

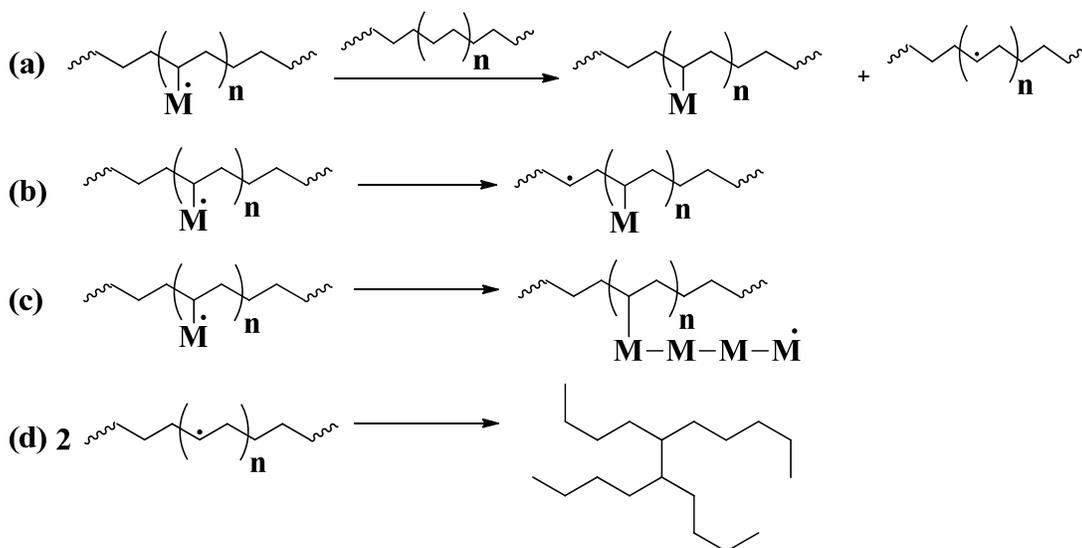


Figura 6. Mecanismo de la reacción de funcionalización. Tipos de terminación: (a) Abstracción intermolecular (b) abstracción intramolecular (c) funcionalización oligomérica y (d) acoplamiento (Spencer, *et al.*, 2003).

La iniciación consiste en la ruptura homolítica de un peróxido orgánico por tratamiento térmico. Esta especie abstrae un hidrógeno de la poliolefina y se forma el macrorradical de polietileno que constituye la especie activa. Acto seguido, empieza la etapa de propagación, donde se van incorporando repetidamente unidades del monómero polar al macrorradical formado en la etapa de iniciación. Durante este proceso se incrementa el

volumen del polímero hasta que termine la reacción (Rojas de Gáscue *et al.*, 2002). Finalmente, se concluye la reacción en la etapa de terminación, con cuatro posibilidades:

- Abstracción intermolecular, donde se obtienen múltiples cadenas funcionalizadas (Figura 6a)
- Abstracción intramolecular, en la que una única cadena se funcionaliza repetidamente (Figura 6b)
- Funcionalización oligomérica, donde una unidad monomérica que se repite de dos a diez veces, se injerta en la cadena polimérica (Figura 6c)
- Acoplamiento, se da cuando dos especies activas en etapa de crecimiento chocan para formar entrecruzamiento (Figura 6d).

La inserción de grupos funcionales es punto de anclaje de diferentes moléculas orgánicas, en una variedad de aplicaciones tanto de interés biológico como ingenieril. Además, permite que materiales inertes puedan ser empleados como adhesivos, catalizadores, materiales biocompatibles y hasta incluso ser reciclados (Martinelli *et al.*, 2003).

Un estudio relevante en materia de funcionalización consistió en la modificación estructural del polietileno (PE) con unidades polares provenientes de dietiléster del ácido maleico (DEM) y deciléster del ácido itacónico (MI). El producto fue caracterizado por microscopía electrónica de transmisión (MET) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se pudo apreciar cristales hasta del orden de 0,8  $\mu\text{m}$  de largo para el PEAD-g-MI. Mientras que la funcionalización con DEM generó de forma más delimitada dos tamaños principales de cristales (0,1  $\mu\text{m}$  y otro de 0,5  $\mu\text{m}$ ), los cuales deben estar directamente relacionados con la distribución en las secuencias etilénicas de las unidades insertadas de dietilsuccinato. Esto último se comprobó, al medir las propiedades térmicas, donde pudo apreciarse cómo en el PEAD-g-MI fueron más altas que en el PEAD-g-DEM, indicando que el grado de funcionalización alcanzado con el MI fue menor (Prin *et al.*, 2007).

Por otro lado, los polímeros funcionalizados son agentes compatibilizantes en mezclas. Los grupos funcionales insertados proporcionan reactividad e interacciones específicas. El principal interés industrial en funcionalizar las poliolefinas es su potencial utilidad en mezclas con polímeros polares.

### Agente Compatibilizante

Un agente compatibilizante es una macromolécula que alterna distintas subunidades que son afines a uno u otro de los materiales a poner en contacto íntimo en la mezcla. Posee segmentos capaces de promover interacciones intermoleculares, tales como enlaces de hidrógeno, enlaces covalentes, dipolo-dipolo, iónicas y/o reacciones químicas entre los componentes de la mezcla a lo largo de la interfase. Este cambio en la polaridad de la matriz polimérica reduce la energía interfacial y aumenta la adhesión y la dispersión durante el mezclado, convirtiendo una mezcla de polímeros multifase en un producto comercial útil (Meaño, 2002). El polímero base utilizado para formar el agente compatibilizante debe ser compatible con uno de los componentes de la mezcla. Así, por ejemplo, para una mezcla entre polietileno y poliamida (Figura 7), el polímero base puede ser el mismo polietileno de la mezcla, que se modificará superficialmente para introducir funcionalidades compatibles con la poliamida, o puede ser otro de la familia de las poliolefinas como un polipropileno que es compatible con el polietileno de la mezcla (Martín *et al.*, 2011).

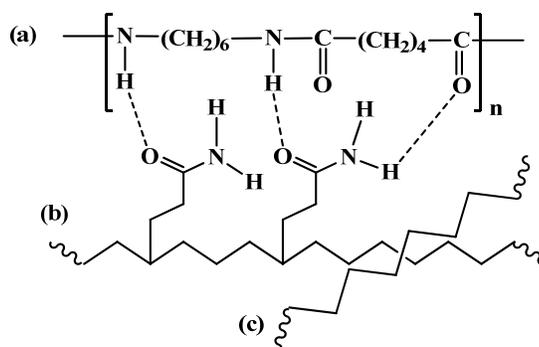


Figura 7. Mezcla polimérica compatibilizada: (a) poliamida, (b) agente compatibilizante y (c) poliolefina.

En 2005, Rojas de Gáscue *et al.*, presentaron experiencias de funcionalización con el fin de comparar el PE modificado con dietilmaleato y polietilenos funcionalizados con otros monómeros polares como el ácido acrílico, la acrilamida, los itaconatos y el anhídrido maleico, en busca de nuevos agentes compatibilizantes que fuesen efectivos en mezclas donde uno de los componentes sea el PE.

Más tarde, Figuera *et al.*, 2008, evaluaron mezclas mediante FT-IR entre un polímero biodegradable conocido como polihidroxibutirato (PHB) y polietileno. Este último fue modificado químicamente con acrilamida (AAM) y dietilmaleato (DEM) para crear el agente compatibilizante. Se observaron nuevas bandas en la mezcla compatibilizada, así como también desplazamientos en la banda de carbonilo, lo cual permitió proponer interacciones entre el grupo carbonilo del poli(3-hidroxibutirato) y el hidrógeno enlazado al grupo amino de la AAM.

González *et al.*, 2009, analizaron los efectos de la adición de compatibilizantes en la cristalinidad de mezclas físicas formadas por polipropileno y poliamidas (PP/PA), concluyendo que la adición de un compatibilizante, hace que la dispersión del polipropileno en la matriz mejore sustancialmente, y reduce ligeramente la cristalización del material.

Además, se han preparado agentes compatibilizantes con PP, PEBD y silicatos laminares para incorporar funcionalidades de oxígeno y/o nitrógeno, encontrándose un aumento de la estabilidad térmica y del módulo de tracción comparado con el polímero original. El uso del agente compatibilizante en mezclas de PP/montmorillonita y poliolefinas/poliamidas aumentó la interacción polímero-silicato y mejoró las propiedades mecánicas significativamente (Martín *et al.*, 2011).

En general, los agentes compatibilizantes se aplican en campos donde es muy importante la adhesión y la dispersión: la estabilidad coloidal, el diseño de materiales compuestos y los materiales biocompatibles, entre otros. También, funcionan como punto de anclaje

de diferentes moléculas orgánicas (Ramos, 2009). En especial, las poliolefinas funcionalizadas con anhídrido maleico son agentes compatibilizantes que pueden ser utilizadas como promotores de adhesión con fibra de vidrio o de carbono, y como ayuda a la transformación para el reciclaje de residuos plásticos (Yuncan y Li, 2003).

### **Reacción de condensación**

Los agentes compatibilizantes experimentan las mismas reacciones que los materiales de baja masa molar, pero el impedimento estérico ejercido por las largas cadenas poliméricas en los sitios de reacción reduce las velocidades de reacción. En este sentido, si el polímero posee suficientes grupos funcionales reactivos, es capaz de reaccionar químicamente con otros compuestos polares de manera rápida a altas temperaturas, selectiva e irreversible. Generalmente, este proceso ocurre mediante reacciones de condensación, las cuales proceden paso a paso, por sucesivas condensaciones entre moléculas polifuncionales. Todas las moléculas comienzan a reaccionar por sí mismas y continúan haciéndolo hasta su agotamiento. Habitualmente, se elimina una molécula pequeña, que suele ser agua, dióxido de carbono, entre otras (Wade, 2004).

Algunas reacciones de condensación que se llevan a cabo en la compatibilización son: amidación, imidación, esterificación, aminólisis, intercambio éster-éster, intercambio amida-éster, apertura de anillo y de enlace iónico. Estas reacciones pueden ocurrir rápidamente a elevadas temperaturas de procesado y son usadas comúnmente en compatibilización reactiva (Lozano, 1998).

En particular, las reacciones entre anhídridos y aminas, tienen una alta reactividad hacia diversas funcionalidades, por tal razón son de especial interés en compatibilización. Si el anhídrido se encuentra en equilibrio con su forma hidrolizada (ácido carboxílico), el resultado de la aminación son amidas e imidas (Jiang *et al.*, 2003), tal como se representa a continuación en la figura 8:

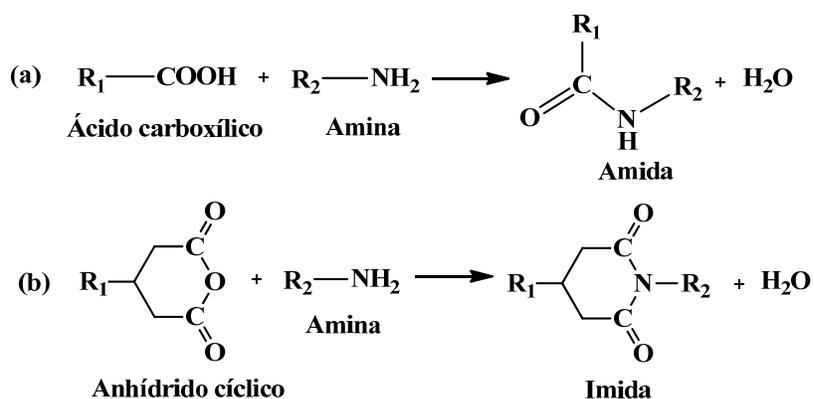


Figura 8. Reacciones de condensación: (a) amidación y (b) imidación.

Se ha reportado la preparación de polímeros funcionalizados con aminas alifáticas secundarias por reacciones de los termoplásticos modificados con compuestos de diamina para reducir la formación reticular (Dekoninck, 2003, citado por Macosko *et al.*, 2005). Pudo demostrarse que estos aminoácidos son promotores de adherencia muy eficaces con resinas polares como el poliuretano, poliéster, policarbonatos y poliamidas. Más tarde, se reportó la preparación de polipropileno funcionalizado con aminas primarias y secundarias por la reacción de mezcla de polipropileno funcionalizado con anhídrido maleico y diaminas pequeñas (Macosko *et al.*, 2005).

También, se ha encontrado que la reacción entre polipropileno funcionalizado con anhídrido maleico (PP-*g*-MAH) y una amina en una primera etapa, conduce a un polipropileno con grupos funcionales amido y carboxilato, en una reacción muy rápida. El paso siguiente es la ciclación, que comparado con el anterior, es mucho más lento y reversible, pero puede ser completada efectivamente a las temperaturas de procesamiento que funde el polímero. Si cada una de las moléculas de los PP-*g*-MAH sólo contenía una unidad de anhídrido maleico, estas reacciones con la diamina deberían llevar sólo a la extensión de la cadena (Figura 9). Sin embargo, en la medida en que el material PP-*g*-MAH contiene moléculas con más de una unidad de anhídrido maleico, la reacción puede llevar a la reticulación o entrecruzamiento y eso limita el producto final. Un exceso de diamina tiende a reducir la posibilidad de acoplamiento de dos moléculas de PP-*g*-MAH (Cui y Paul, 2007).

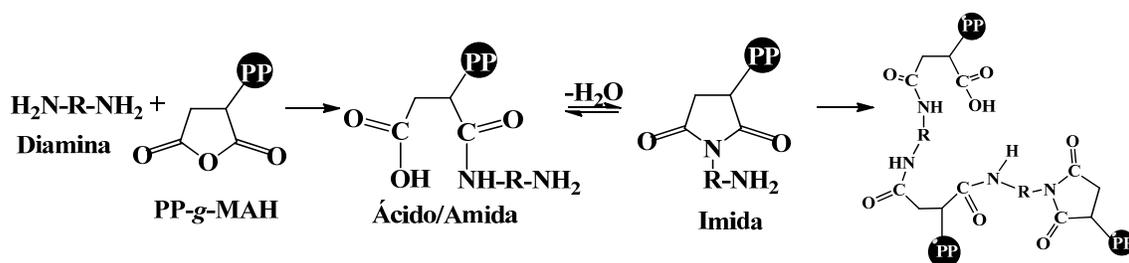


Figura 9. Reacción entre PP-g-MAH y una diamina alifática.

En 2009, Semsarzadeh y Poursorkhabi, proporcionaron una visión más amplia de las reacciones de amidación-imidación, injertando unidades de 1,4-diaminobutano en un polietileno funcionalizado con anhídrido maleico (PE-g-MAH) (Figura 10). Evaluaron además sus propiedades térmicas, encontrando que las temperaturas de fusión disminuyeron debido a las voluminosas unidades injertadas sobre el PE-g-MAH, las cuales actuaron como defectos en sus estructuras cristalinas. El tamaño de los cristalitas se redujo y descendieron sus entalpías de fusión, temperaturas de cristalización y grado de cristalinidad. Esta degradación de polietileno se considera importante en muchos procesos térmicos, particularmente en vista de su aplicación en el reciclaje, resistencia térmica y la estabilidad o en las reacciones de polietileno modificado con cristales líquidos.

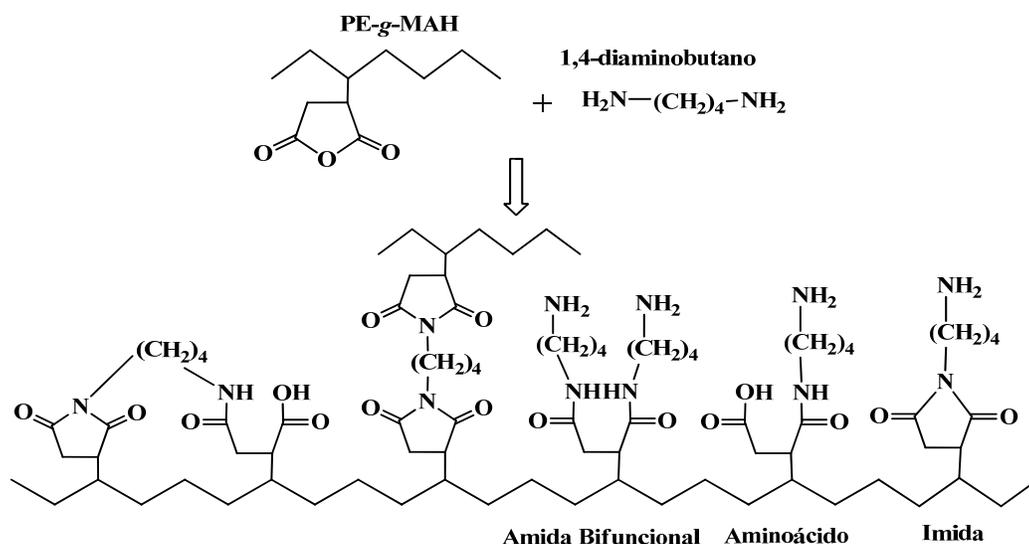


Figura 10. Unidades de 1,4-diaminobutano injertadas a PE-g-MAH.

En el mismo año, Sánchez *et al.*, 2009 fabricaron nanocompuestos híbridos combinando una matriz de polímero (PE) y cargas inorgánicas (arcilla) empleando como agente compatibilizante un polietileno modificado con silanoaminas preparado por condensación entre PE-*g*-MAH y trietoxiaminopropilsilano. El análisis por FT-IR evidenció la formación de enlaces covalentes de amida debido a la inclusión de la amina primaria en la funcionalidad del anhídrido cíclico y, al comparar los resultados de las propiedades mecánicas respecto al PE-*g*-MAH y el PE puro, se observó un incremento de 35 y 18% en el módulo y resistencia a la tracción, demostrando que son excelentes materiales de refuerzo.

Recientemente, se obtuvieron nuevos agentes compatibilizantes preparados por reacciones de condensación entre PP-*g*-MAH y aminas aromáticas (Figura 11): aminometilpiridina y un derivado de aminopireno mediante técnicas de coprecipitación y fundido. Estas moléculas fueron escogidas debido a que: (a) se relacionan mediante apilamiento con nanotubos de carbono, y (b) su grupo amino sirve para anclar moléculas al PP mediante la reacción con los grupos anhídridos existentes en el PP-*g*-MAH.

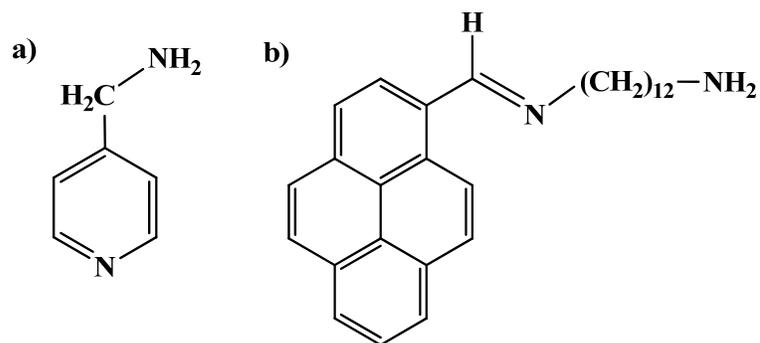


Figura 11. (a) Aminometilpiridina y (b) derivado de aminopireno.

La medida de la reacción entre los grupos amino y las funciones del anhídrido se evaluó mediante FT-IR con la desaparición de los picos característicos de anhídrido ( $1779\text{ cm}^{-1}$ ) y el ácido carboxílico ( $1714\text{ cm}^{-1}$ ) y la aparición del pico característico de la funcionalidad amida ( $1706\text{ cm}^{-1}$ ). En contraste con los polímeros no modificados, los nuevos agentes compatibilizantes fueron capaces de aumentar significativamente la

conductividad de los nanocompuestos de PP/NTC, demostraron su eficacia como promotores de dispersión de las partículas de nanotubos de carbono (NTC) en la matriz del polipropileno, y una buena efectividad como amortiguadores de interferencia electromagnética a concentraciones de NTC de 2% en masa (Thomassin *et al.*, 2010).

### **Aplicación de los nanotubos de carbono (NTC) en materiales poliméricos**

En los últimos años, hay un creciente interés, tanto del mundo académico y la industria, en la nueva clase de materiales compuestos en los que el relleno se dispersa en la matriz polimérica a una escala nanométrica (Sánchez *et al.*, 2009). De ellos, los NTC son particularmente atractivos, pues permiten que los polímeros puedan ser más resistentes a las temperaturas, productos químicos perjudiciales, ambientes corrosivos, presiones extremas y a la abrasión. Adicionalmente, le confieren un reforzamiento estructural y alta resistencia a la tracción. Sin embargo, son generalmente poco dispersos en polímeros apolares, en particular en polietileno. El método de dispersión de los nanotubos es vital para el desarrollo de un compuesto porque los nanotubos no son solubles en los polímeros y tienden a formar conglomerados (Castro, 2006).

Se han desarrollado varias técnicas para fabricar nanocompuestos, siendo el método más común el mezclado de nanotubos en una solución polimérica. Requiere de tres etapas: dispersar los nanotubos en un solvente, mezclar este conjunto con el polímero y generar el compuesto por precipitación o formación de películas. Esta técnica tiene la ventaja de mantener la estructura de nanotubos y propiedades electrónicas sin modificar.

Las modificaciones covalentes y no covalentes de las moléculas orgánicas, incluyendo las cadenas de polímero, se utilizan generalmente para promover la dispersión de nanotubos de carbono, mejorando las pobres propiedades mecánicas y la conductividad (Thomassin *et al.*, 2010). Es por ello que, en este trabajo de investigación, se pretenden modificar químicamente polietilenos de alta densidad, empleando reacciones de funcionalización y condensación con los monómeros acrilamida, anhídrido maleico y 2-

aminopiridina y 4-aminopiridina, variando las concentraciones de los mismos, y luego caracterizarlos por FT-IR, DSC y microscopía electrónica de barrido (MEB). Todo ello con la finalidad de obtener nuevos agentes compatibilizantes con propiedades tecnológicas mejoradas y que resulten efectivos en mezclas poliméricas para uso comercial, o también como potenciales agentes de dispersión de NTC en la preparación de nanocompuestos.

## METODOLOGÍA

### Materiales

Las especificaciones de los reactivos utilizados en la síntesis de los agentes compatibilizantes se describen en la tabla 1.

Tabla 1. Reactivos empleados en la síntesis de los agentes compatibilizantes

Reactivo	T <sub>eb</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	M (g·mol <sup>-1</sup> )	ρ (g·ml <sup>-1</sup> )	Estructura química
2,5-dimetil-2,5-(di- <i>t</i> -butilperoxi)hexano	50-52	---	290,44	0,870	
Acrilamida	---	84,50	71,08	1,130	
Anhídrido Maleico	---	52,85	98,10	1,430	
2-aminopiridina	---	58,00	94,11	---	
4-aminopiridina	---	157,00	94,11	1,260	
<i>o</i> -diclorobenceno	180	---	147,00	1,300	
Acetona	56,60	58,08	---	0,790	
Metanol	64,50	---	32,04	0,791	CH <sub>3</sub> OH

Además, se utilizaron dos polietilenos de alta densidad (PEAD): uno comercial, proveniente del Complejo Petroquímico ubicado en El Tablazo, Edo. Zulia, grado 7000F, índice de fluidez (IF): 0,045 dg·min<sup>-1</sup>, ρ=0,9550 g·cm<sup>-3</sup>; y el otro, sintetizado con

un catalizador metalocénico de zirconio  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (Tenía, 2003) con una relación  $\text{Al/Ti}=500$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ .

### Funcionalización de los polietilenos

En un matraz de tres bocas, se colocaron aproximadamente 3 g de PEAD en 50 ml de *o*-diclorobenceno a una temperatura de  $150^\circ\text{C}$  con agitación magnética y bajo atmósfera inerte de nitrógeno (Figura 12a). Luego de la completa disolución del polímero, se añadieron 0,3 g del monómero polar (AAM o MAH) previamente disueltos en 10 ml de *o*-DCB y, seguidamente, luego de 1 min se agregó 0,07 ml de iniciador biperóxido (2,5-dimetil-2,5-(di-*t*-butilperoxi)hexano) diluido en 7 ml del mismo solvente. A partir de dicho instante, se comenzó a contar el tiempo de reacción, hasta completar 67 min. El producto obtenido se precipitó en 100 ml de acetona fría con agitación magnética y fue sometido a una exhaustiva extracción Soxhlet con acetona durante 9 h (Figura 12b). Por último, se secó en un horno al vacío a  $60^\circ\text{C}$  por 12 h.

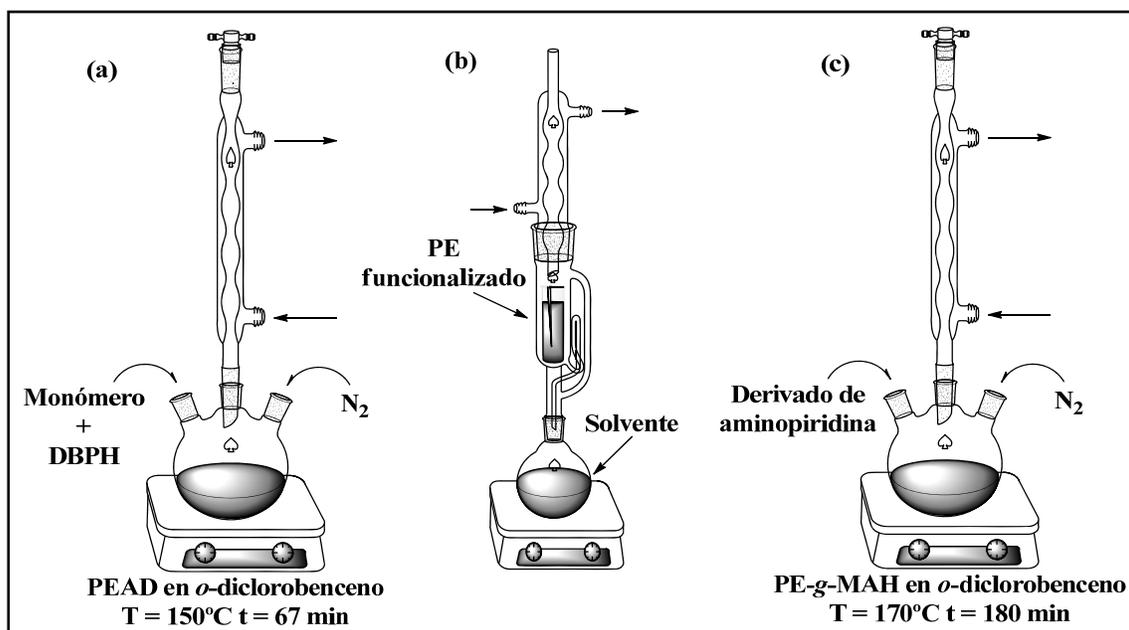


Figura 12. Sistema experimental para los procesos de (a) funcionalización de PEAD (b) extracción Soxhlet y (c) modificación por condensación.

## Síntesis de los agentes compatibilizantes mediante reacción de condensación

Usando el sistema descrito en la figura 12c, los polietilenos funcionalizados con anhídrido maleico (PE-*g*-MAH) se disolvieron en 35 ml de *o*-diclorobenceno a 170°C. Posteriormente, se agregó el derivado de amina (2-Ampy o 4-Ampy) en diferentes proporciones (Tabla 2), previamente disuelto en 5 ml de *o*-diclorobenceno, dejándose reaccionar por un espacio de 180 min. Luego, el producto se precipitó en metanol frío con agitación magnética, se filtró al vacío y fue purificado en 100 ml de metanol durante 9 h a través del proceso de extracción Soxhlet, a fin de remover el exceso de derivados de aminopiridina que no reaccionaron. Finalmente, se secó al vacío por 12 h a 60°C.

Tabla 2. Condiciones experimentales de la condensación de PE-*g*-MAH con los derivados aromáticos de aminas.

Proporción	PEAD- <i>g</i> -MAH (g)	Aminopiridina (g)
1:1	0,5	0,500
1:0,5	0,5	0,250
1:0,25	0,5	0,125

## Caracterización de los monómeros por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

Se prepararon pastillas de acrilamida, anhídrido maleico, 2-Ampy y 4-Ampy empleando 0,0150 g de muestra y 0,450 g de bromuro de potasio (KBr), las cuales fueron analizadas en un espectrofotómetro FT-IR, marca Perkin-Elmer, modelo 1000 PC, en un rango de 4000 a 450 cm<sup>-1</sup> después de acumular 24 barridos con una resolución de 2 cm<sup>-1</sup>.

## Caracterización de los polímeros originales y modificados por FTIR

En primer lugar, se elaboraron películas delgadas en una prensa hidráulica marca Carver con 0,05 g aproximadamente de muestra, ajustando la presión a 17,2.10<sup>6</sup> Pa y

manteniendo una temperatura constante de 170°C ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ) durante 3 min (2 min de compresión y 1 min de descompresión). Una vez transcurrido ese tiempo, se sometieron a un enfriamiento brusco en un baño de agua fría, se secaron cuidadosamente y fueron colocadas en un porta muestra para introducirlas en un espectrofotómetro FT-IR, marca Perkin-Elmer, modelo 1000 PC, previamente calibrado con poliestireno (patrón estándar sugerido por el fabricante). Los espectros infrarrojos se obtuvieron en un rango de 4000 a 450  $\text{cm}^{-1}$  después de acumular 24 barridos con una resolución de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

Se realizó un análisis con los espectros obtenidos, de las bandas de absorción correspondientes a grupos C-H en  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$ , así como de los grupos carbonilos (C=O) provenientes de cada monómero injertado en los polietilenos de partida.

### **Determinación del grado de funcionalización para los polietilenos funcionalizados**

El grado de funcionalización se define como el número de grupos funcionales injertados en la cadena de polímero por cada 100 unidades repetitivas. También se conoce como grado de injerto y se expresa en % mol. Se obtiene mediante análisis de FT-IR.

En este sentido, se procedió a tomar películas de polietilenos funcionalizados con diferentes concentraciones de dietilmaleato (PEAD-*g*-DEM), especificadas en la tabla 3, que sirvieron como patrones de referencia, debido a que fueron caracterizados previamente por RMN<sup>13</sup>C (Rojas de Gáscue *et al.*, 1997). Se llevaron a un espectrofotómetro FT-IR y se analizaron a una resolución de 2  $\text{cm}^{-1}$  y 24 barridos.

Tabla 3. Porcentaje molar de dietilmaleato (DEM) en las muestras patrones

Polietilenos patrones	1	2	3	4
%molar de DEM	0,76	1,26	1,49	2,08

En el espectro de absorbancia en función del número de onda, se integró el área bajo la curva comprendida entre 1700 y 1800  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración de tensión del

grupo carbonilo (C=O) y también la existente a aproximadamente  $724\text{ cm}^{-1}$  que pertenece a la vibración de los grupos metilenos ( $\text{CH}_2$ ). La relación entre dichas áreas ( $A_{\text{C=O}}/A_{\text{CH}_2}$ ) se graficó en función del porcentaje en mol (% en mol) construyendo así una curva de calibración. Finalmente, cada polímero funcionalizado con AAm o MAH se trató bajo las mismas condiciones de los patrones para calcular su relación  $A_{\text{C=O}}/A_{\text{CH}_2}$ , y por extrapolación se conoció el grado de funcionalización.

### **Caracterización por calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

Empleando una prensa hidráulica marca Carver, se elaboraron láminas de los polietilenos originales, funcionalizados y modificados con los derivados de aminas, aplicando una presión de  $0,69 \cdot 10^6\text{ Pa}$  a  $170^\circ\text{C}$  durante 3 min de fundido. Estas fueron cortadas con un troquelador en forma de discos y su masa osciló aproximadamente entre 7 y 10 mg. Luego fueron selladas en cápsulas de aluminio y se colocaron en un calorímetro diferencial de barrido (DSC), marca Perkin-Elmer, modelo DSC 7 previamente calibrado con Indio (patrón estándar recomendado por el fabricante) con temperatura de fusión y entalpía de fusión conocidas:  $156,6^\circ\text{C}$  y  $28\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Acto seguido, se determinaron las propiedades térmicas a través de barridos de calentamiento y enfriamiento bajo atmósfera de nitrógeno (Figura 13):

- En una primera etapa, la muestra se calentó desde  $25^\circ\text{C}$  hasta  $170^\circ\text{C}$ , manteniendo esta última temperatura durante 3 min con la finalidad de borrar la historia térmica del polietileno (tratamientos térmicos anteriores).
- Inmediatamente, la muestra de polietileno fue sometida a un enfriamiento controlado desde  $170^\circ\text{C}$  hasta  $25^\circ\text{C}$  empleando una rapidez de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , para así obtener la temperatura de cristalización ( $T_c$ ), la temperatura de transición “onset” ( $T_{onset}$ ) que se define como la temperatura a la que empiezan a aparecer los primeros cristales y la entalpía de cristalización ( $\Delta H_c$ ) resultante del área bajo la endoterma en  $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ .
- Luego, se aplicó un segundo calentamiento desde  $25^\circ\text{C}$  hasta  $170^\circ\text{C}$  a la misma rapidez para obtener la temperatura de fusión ( $T_f$ ), la temperatura de fusión *onset*, en la cual comienzan a fundir los cristales del polietileno formados en la etapa anterior y su

entalpía ( $\Delta H_f$ ). Este último parámetro se empleó para determinar el grado de cristalinidad ( $1-\lambda$ ) mediante la siguiente ecuación:

$$(1-\lambda) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f,PE}} \times 100$$

donde  $\Delta H_{f,PE}$  es la entalpía de fusión reportada para un polietileno 100% cristalino, cuyo valor reportado por Fatou y Rojas de Gascue, 2000 es  $289 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ .

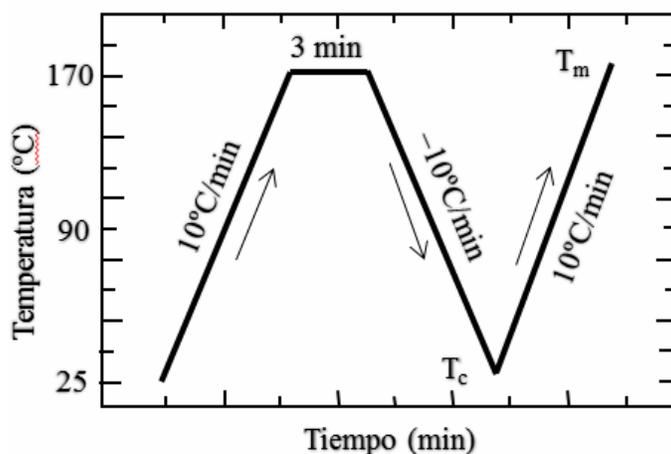


Figura 13. Representación esquemática del protocolo aplicado en el DSC

### Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB)

En primer lugar, las superficies de cada muestra se sometieron a un ataque químico con  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$  con el objetivo de revelar las zonas ordenadas del polímero. Para ello se procedió a mezclar 10 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 10 ml de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  en un beaker limpio y seco. Luego se agregó 0,3 g aproximadamente de  $\text{KMnO}_4$ , y se mantuvo en agitación magnética durante 90 min. Pasado este tiempo, se colocaron, en un beaker, películas previamente moldeadas que fueron identificadas con un ligero corte en su superficie, empleando una lupa marca Peak, e introducidas en un beaker para ser atacadas con la solución permangánica. Luego de 120 min, las láminas fueron lavadas en una mezcla 2:7 de ácido sulfúrico y agua ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ ), luego en peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) concentrado, en agua destilada y, finalmente, en acetona, aproximadamente durante 2

min con la finalidad de eliminar el exceso de reactivo atacante.

Posteriormente, cada lámina polimérica previamente atacada se colocó en un porta muestras sobre una cinta conductora de carbón de doble adhesión. Se cubrió la superficie de las láminas con una monocapa de cromo metálico y grafito, para hacerlas conductoras, en un evaporador de alto vacío marca Hitachi, modelo HUS-5GB ( $10^{-4}$ – $10^{-5}$  Pa, aproximadamente). Finalmente, fueron llevadas a un microscopio electrónico de barrido marca Hitachi, modelo S-800, operado a 10 keV. Se tomaron varias micrografías por muestra y se seleccionaron aquellas donde se apreció la mejor morfología.

### **Dispersión de nanotubos de carbono en PE**

Para la preparación del nanocompuesto PE/NTC, se disolvió 0,5 g de polietileno original en 20 ml de *o*-diclorobenceno a una temperatura de 150°C. Luego se pesaron 0,0050 g de nanotubos de carbono (1% en masa en relación al PE) y se sometieron a un tratamiento por ultrasonidos (sonicación) durante 30 min en 10 ml de *o*-diclorobenceno. Inmediatamente, se mezclaron y homogeneizaron ambas soluciones mediante agitación magnética, y el producto se precipitó en 50 ml de acetona fría, se filtró y secó al vacío a 60°C.

Para evaluar el efecto del agente compatibilizante en la dispersión de NTC en el polietileno, se llevó a cabo el mismo procedimiento anterior, pero a partir de una mezcla de composición 80/20 en PE/Agente compatibilizante con 1% en masa de NTC a 170°C, seleccionando para ello el PEZr y el compatibilizador PEZr-g-MAH/4-Ampy.

Los nanotubos, por ser conductores, se colocaron en un portamuestra sobre una cinta conductora de carbón de doble adhesión, y se llevaron directamente al microscopio electrónico de barrido marca Hitachi, modelo S-800, operado a 10 kV. Mientras que, los nanocompuestos de PE con y sin agente compatibilizante se moldearon en una prensa

hidráulica para elaborar películas a las mismas condiciones que fueron tratados los polímeros originales. Se le realizaron cortes finos en un ultramicrotomo entre 80-90 nm y fueron colocadas en una rejilla no preparada. Finalmente se llevaron a un microscopio electrónico de transmisión (MET) marca Hitachi H-600, modelo JEOL 1220, operado a alto voltaje 100 kV y se obtuvieron micrografías en las que se observó cualitativamente la dispersión.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización de los polietilenos de partida

#### Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

La figura 14 representa los espectros de infrarrojo de los polietilenos de alta densidad estudiados: PE7000F (comercial) (Figura 14a) y PEZr (sintetizado con  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ) (Figura 14b). Aparecen las cuatro bandas que designan los modos vibracionales característicos de los polietilenos, como lo son: tensión simétrica y asimétrica de C-H en  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  a  $2919$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, deformación tijera de C-H en los grupos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  a  $1465\text{ cm}^{-1}$ , deformación simétrica de C-H en metilenos ( $\text{CH}_2$ ) y metilos terminales ( $\text{CH}_3$ ) a  $1365\text{ cm}^{-1}$  y el balanceo de los grupos metilénicos  $\text{CH}_2$  a  $724\text{ cm}^{-1}$  para cadenas  $(\text{CH}_2)_n$  de longitud  $n \geq 4$ . En la tabla 4, se resumen cada una de las bandas de absorción del polietileno de alta densidad, especificando el tipo de enlace y tipo de vibración para cada frecuencia observada.

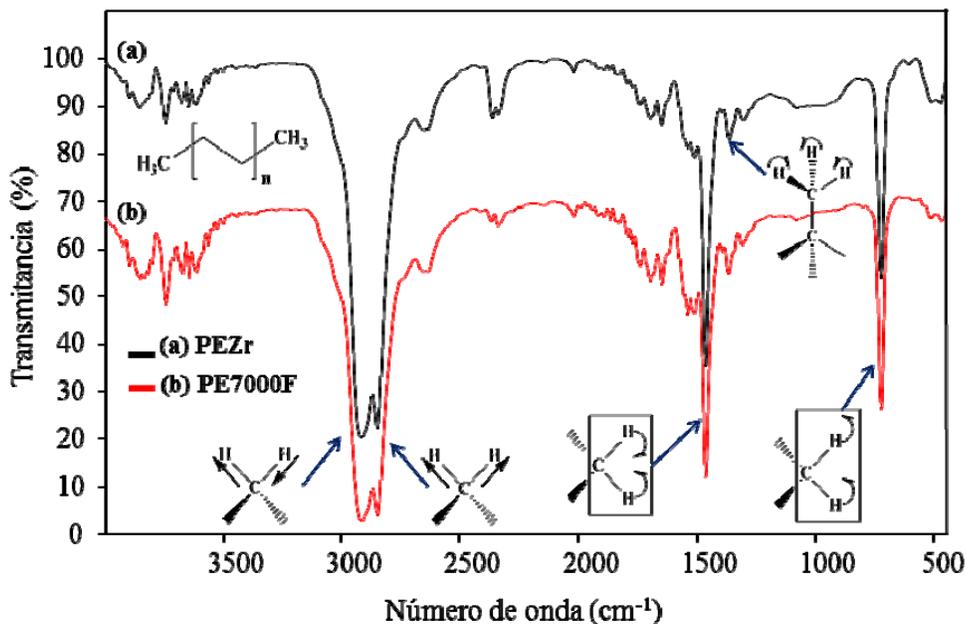


Figura 14. Espectro de infrarrojo de los polietilenos originales: (a) PEZr y (b) PE7000F

Tabla 4. Bandas de absorción de PEAD

Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de enlace	Tipo de vibración
2700-2900	C-H en CH <sub>2</sub> y CH <sub>3</sub>	Tensión simétrica y asimétrica
1466	C-H en CH <sub>2</sub> y CH <sub>3</sub>	Deformación tijera
1365	C-H en CH <sub>2</sub> y CH <sub>3</sub>	Deformación simétrica
724	C-H en CH <sub>2</sub>	Balanceo

#### Calorimetría diferencial de barrido

La figura 15 ilustra los barridos de calentamiento (flujo de calor normalizado expresado en W·g<sup>-1</sup> vs temperatura (°C)) de los polietilenos de partida, en los cuales, el máximo representa la temperatura de fusión (T<sub>f</sub>) y el área bajo la curva corresponde a la energía necesaria para fundir las regiones cristalizables del polímero, conocida como entalpía de fusión (ΔH<sub>f</sub>), expresada en J·g<sup>-1</sup>. La endoterma de fusión del PEZr evidencia que la transición se inició con una temperatura *onset* de 123,7°C, momento en el cual los cristales más pequeños comenzaron a fundirse. No obstante, el máximo a 131,5°C representa la temperatura en la que la mayor parte de los cristales funden (Figura 15a), demandando una entalpía de fusión de 191 J·g<sup>-1</sup> (Tabla 5). Respecto al PE7000F, la endoterma de fusión muestra una temperatura *onset* de 119,1°C (4,6°C de diferencia respecto al PEZr) y una temperatura pico de fusión a 128,9°C (Figura 15b) indicando que gran proporción de los cristales funden 2,6°C antes que el PEZr, requiriendo una entalpía de fusión de 181 J·g<sup>-1</sup>, lo cual constituye un descenso energético de 10 J·g<sup>-1</sup>.

En la figura 16 se aprecian los barridos de enfriamiento (flujo de calor normalizado expresado en W·g<sup>-1</sup> vs temperatura (°C)) de los polietilenos de partida. El mínimo se denomina temperatura de cristalización (T<sub>c</sub>) y el área es conocida como entalpía de cristalización (ΔH<sub>c</sub>), en unidades de J·g<sup>-1</sup>. Los primeros cristales de PEZr (116,3°C) aparecen a temperaturas sutilmente superiores en comparación con el PE7000F (114,9°C), y de la misma manera se observa que la mayor población de tamaños cristalinos se forma a 113,1°C en el PEZr (Figura 16a) y a 112,3°C en el PE7000F

(Figura 16b).

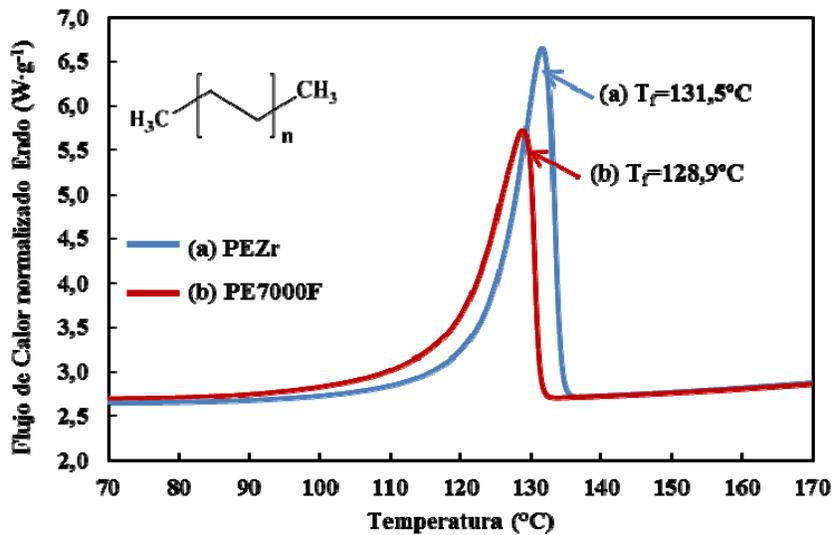


Figura 15. Barrido de calentamiento en el DSC de los polietilenos originales: (a) PEZr y (b) PE7000F

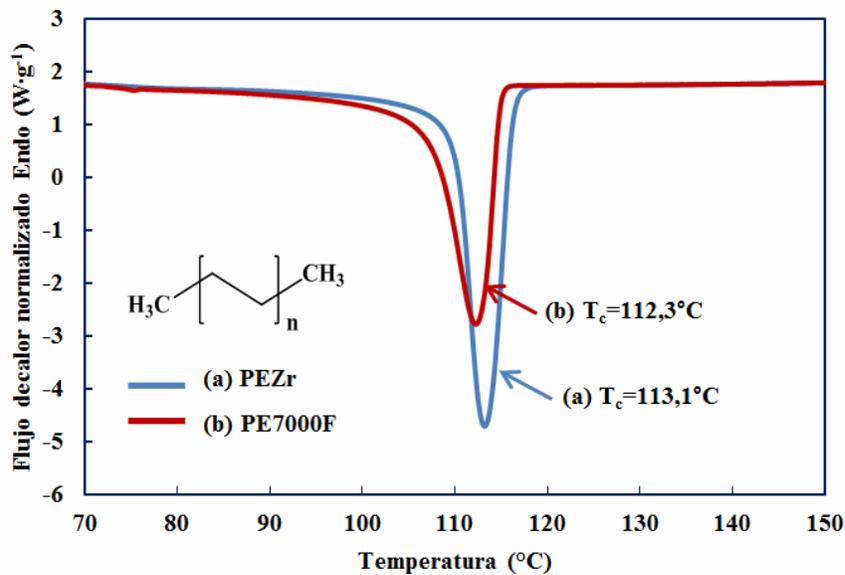


Figura 16. Barrido de enfriamiento de los polietilenos de alta densidad originales: (a) PEZr y (b) PE7000F

Las propiedades térmicas, que se muestran en la tabla 5, destacan altos grados de cristalinidad ( $1-\lambda$ ), siendo 66% en el PEZr y 62% en el PE7000F. Esto se debe a que el

polietileno es un polímero semicristalino que se compone de secuencias etilénicas de gran longitud que se pliegan y empaquetan dando origen a cristalitas ordenadas rodeados de regiones desordenadas separados por una interfase (Figura 17). Las zonas cristalinas le confieren resistencia mecánica, mientras las zonas amorfas o desordenadas otorgan flexibilidad. (Peacock, 2000)

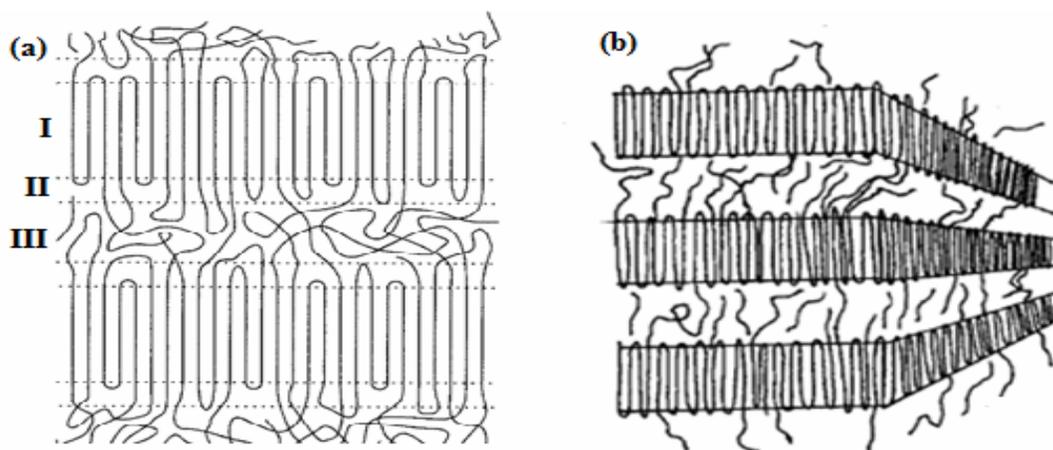


Figura 17. Representación de: (a) morfología de polietileno en tres fases: cristalina (I), interfacial (II) y amorfa (III), y (b) empaquetamiento lamelar de un polímero semicristalino. (Peacock, 2000)

Aunque una diferencia de 4% en la cristalinidad no se considera significativa, es importante resaltar que, el PEZr es un polietileno de alta densidad sin aditivos extraído directamente del reactor, mientras que PE7000F, contiene agentes antioxidantes y estabilizantes, los cuales posiblemente, estén interfiriendo ligeramente en el proceso de cristalización. Además, se ha señalado que al utilizar catalizadores metallocénicos o de cuarta generación, el polímero final presenta una alta estereoregularidad en comparación con catalizadores tipo Ziegler-Nata (Meaño, 2002).

Tabla 5. Propiedades térmicas de los diferentes polietilenos analizados.

Polímero	$T_f$ (°C)	$T_{f\ onset}$ (°C)	$\Delta H_f$ (J·g <sup>-1</sup> )	$T_c$ (°C)	$T_{c\ onset}$ (°C)	$\Delta H_c$ (J·g <sup>-1</sup> )	(1- $\lambda$ )%
PEZr	131,5	123,7	191	113,1	116,3	-185	66
PE7000F	128,9	119,1	181	112,3	114,9	-147	62

## Microscopia electrónica de barrido

La morfología más común para poliolefinas se conoce como esferulita, y recibe ese nombre porque su hábito de crecimiento es aproximadamente esférico, lamelas creciendo radialmente hacia fuera de los sitios de nucleación (Figura 18).

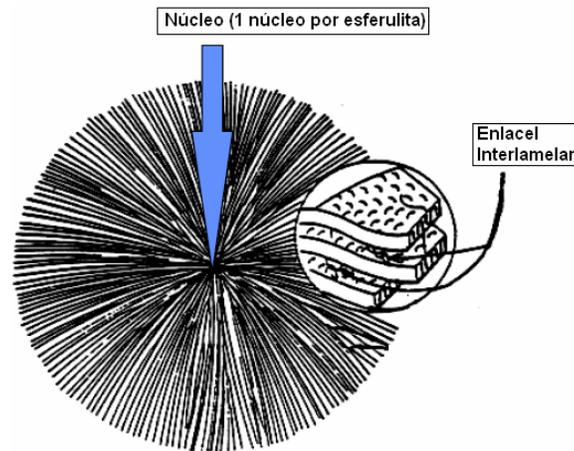


Figura 18. Representación esquemática de una esferulita (Peacock, 2000)

La figura 19 muestra las micrografías obtenidas en el microscopio electrónico de barrido para el PEZr. En ellas se aprecia una morfología lamelar característica de PEAD, donde existe un efecto esferulítico bien definido.

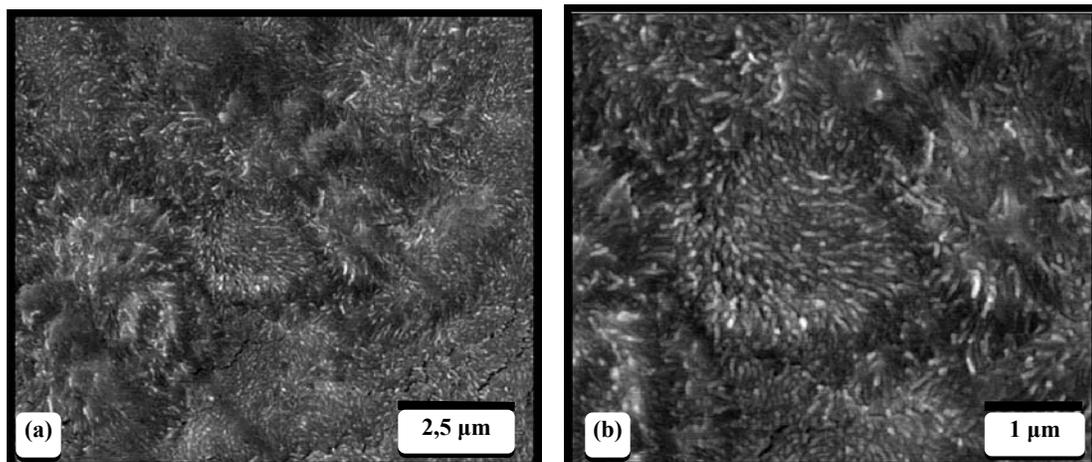


Figura 19. Micrografías MEB del PEZr: (a) 2,5 µm y (b) 1 µm

Las zonas claras representan agregados lamelares, conocidos como “stacks” (Figura 20), en los que no se diferencia una lamela de otra, debido a la baja resolución del MEB. En consecuencia, los espesores lamelares están sobrestimados, respecto a lo ampliamente reportado para el polietileno mediante microscopia electrónica de transmisión (Bower y Maddams, 1989).

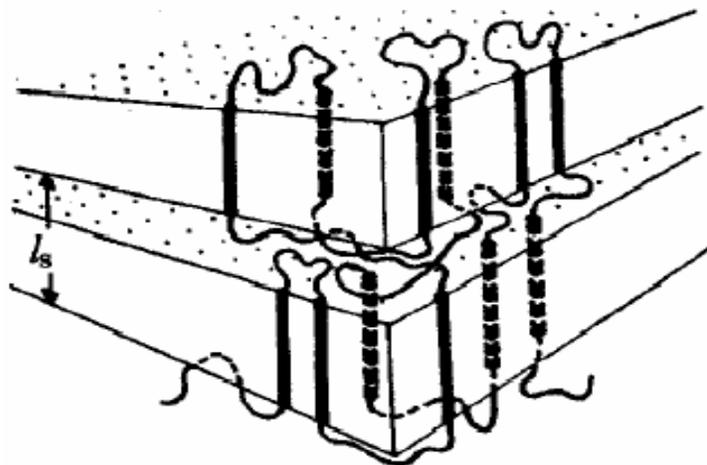


Figura 20. Representación esquemática de los “stacks” obtenidos por MEB

### **Caracterización de los monómeros por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier**

Acrilamida (AAm)

En la figura 21 se pueden observar las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace N-H de la amida a  $3355\text{ cm}^{-1}$  y  $3185\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, confirmando que se trata de una amida primaria. A menor frecuencia ( $3040\text{ cm}^{-1}$ ), se observa la tensión simétrica de los enlaces C-H en amidas saturadas. Además, se observa una banda intensa a  $1670\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a los estiramientos del enlace C=O del grupo carbonilo de la amida, y otra banda a  $1615\text{ cm}^{-1}$  que corresponde con los estiramientos del enlace C=C. Entre  $1640$  y  $1560\text{ cm}^{-1}$  se produce el modo vibracional deformación tijera del enlace N-H de la amida, pero no puede apreciarse ya que está solapado con la

absorción del carbonilo. Finalmente, a  $667\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda ancha que corresponde con la flexión fuera del plano de los enlaces N-H para amidas primarias. Todas estas bandas características se resumen en la tabla 6.

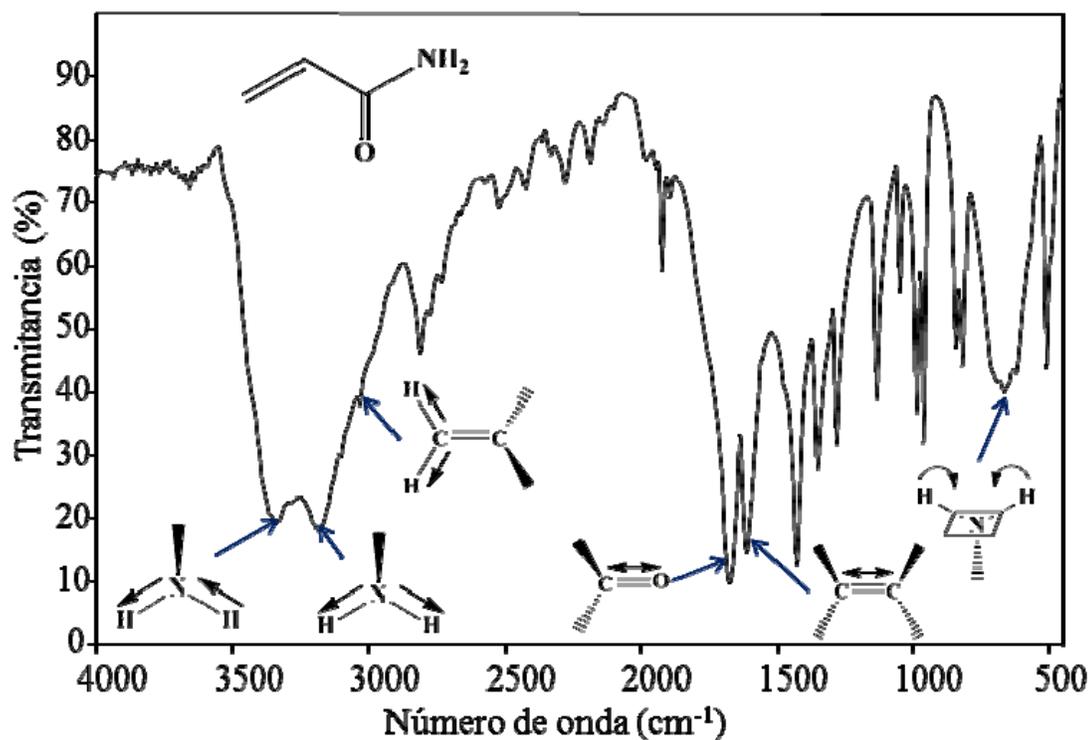


Figura 21. Espectro de infrarrojo del monómero acrilamida

Tabla 6. Bandas de absorción características de AAm

Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tipo de enlace	Tipo de vibración
3350-3300	N-H en $\text{NH}_2$	Tensión simétrica y asimétrica
3040	C-H en amida	Tensión simétrica
1700-1640	C=O	Estiramiento
1640-1560 (solapada)	N-H en $\text{NH}_2$	Deformación tijera
1615	C=C	Estiramiento
667	N-H en $\text{NH}_2$	Torsión fuera del plano.

## Anhídrido maleico (MAH)

El anhídrido maleico, por estar en equilibrio con su forma hidrolizada, presenta bandas características de anhídridos y ácidos carboxílicos. La figura 22, muestra el estiramiento C-H cerca de los  $3000\text{ cm}^{-1}$ , así como una absorción muy ancha entre  $3000\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$  que corresponde con la vibración de tensión O-H en el grupo carboxilo, específicamente entre  $2800\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$  se evidencia el patrón de sobretonos de la torsión del carboxilo. Tres absorciones corresponden sólo a estiramientos C=O del grupo carbonilo: a  $1857$  y  $1786\text{ cm}^{-1}$  la tensión asimétrica y simétrica de C=O en anhídridos (figura 22a y 22b) y a  $1711\text{ cm}^{-1}$  la tensión de C=O en el ácido (figura 22c). Entre  $1420\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  presenta dos absorciones intensas y anchas que son asignadas a la torsión/estiramiento del carboxilo, a  $1060\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda aguda que se asigna a los estiramientos C-O del anhídrido (figura 22d y 22e) y, finalmente, a  $690\text{ cm}^{-1}$  deformación fuera del plano de los enlaces C-H. La tabla 7, resume cada una de las vibraciones asignadas.

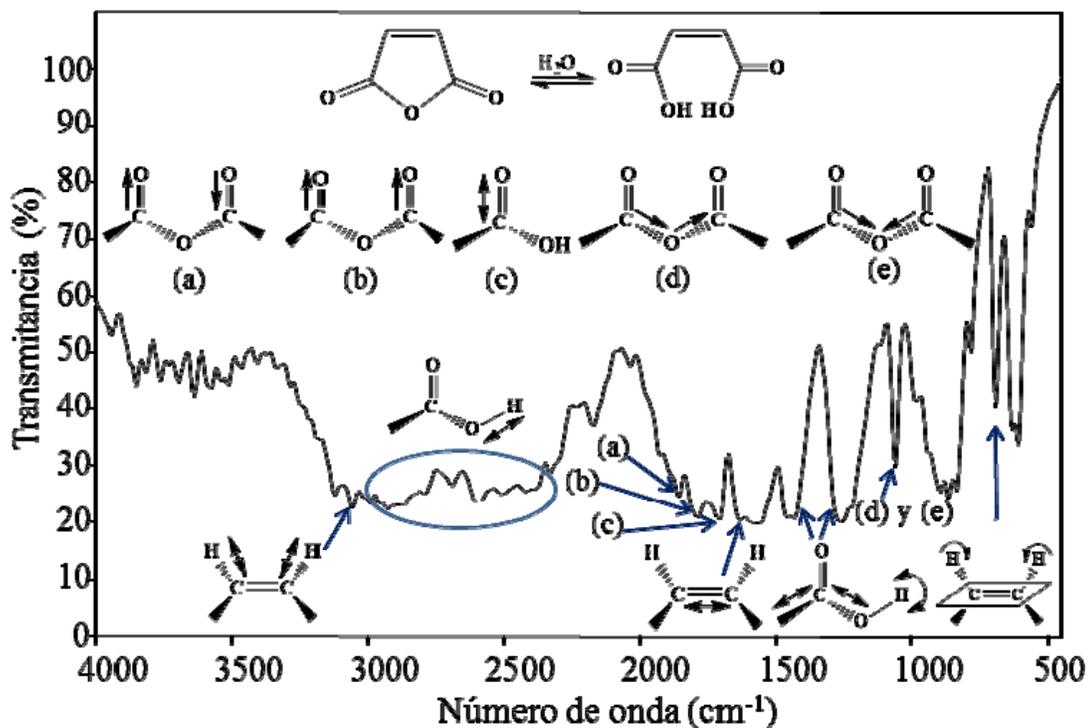


Figura 22. Espectro de infrarrojo del monómero anhídrido maleico

Tabla 7. Bandas de absorción características de MAH

Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de enlace	Tipo de vibración
3100-2980	C <sub>sp2</sub> -H	Tensión
3000-2200	O-H en RCOOH	Tensión
1857 y 1786	C=O en R(CO)O(CO)R	Tensión asimétrica y simétrica
1711	C=O en RCOOH	Estiramiento
1650	C=C en <i>cis</i> -RCH=CHR	Tensión
1440-1390 y 1320-1200	R-CO-OH	Torsión/estiramiento del grupo carboxilo
1060	C-O en anhídridos	Estiramiento asimétrico y simétrico
960-875	RCOOH	Torsión fuera del plano del dímero del carboxilo
690	C-H	Torsión fuera del plano <i>cis</i>

## 2-Aminopiridina (2-Ampy)

La 2-aminopiridina es una amina primaria aromática que presenta los siguientes modos vibracionales más importantes (Figura 23): tensión simétrica y asimétrica del enlace N-H en el grupo amino a 3440 y 3330 cm<sup>-1</sup> respectivamente. En la región entre 3100-3000 cm<sup>-1</sup> se encuentra solapada la absorción que se asigna a tensión y combinaciones de C-H aromático, probablemente con restos de humedad, debido a la banda ancha que se observa por encima de 2500 cm<sup>-1</sup>. Las siguientes son absorciones agudas e intensas en la huella dactilar de la molécula: a 1626 cm<sup>-1</sup> estiramiento C=N del anillo piridínico, a 1567 cm<sup>-1</sup> deformación tijera del enlace N-H en NH<sub>2</sub>, a 1487 y 1441 cm<sup>-1</sup> bandas de acoplamiento de C=C en el anillo y a 1324 cm<sup>-1</sup> deformación del esqueleto C-N. Por último, a 775 cm<sup>-1</sup> se aprecia la vibración del enlace C-H en anillo aromático que confirma la posición *orto* del sustituyente amino, y corresponde a flexiones fuera del plano cuando se disponen 4 hidrógenos vecinos. Estas bandas aparecen simplificadas en la tabla 8.

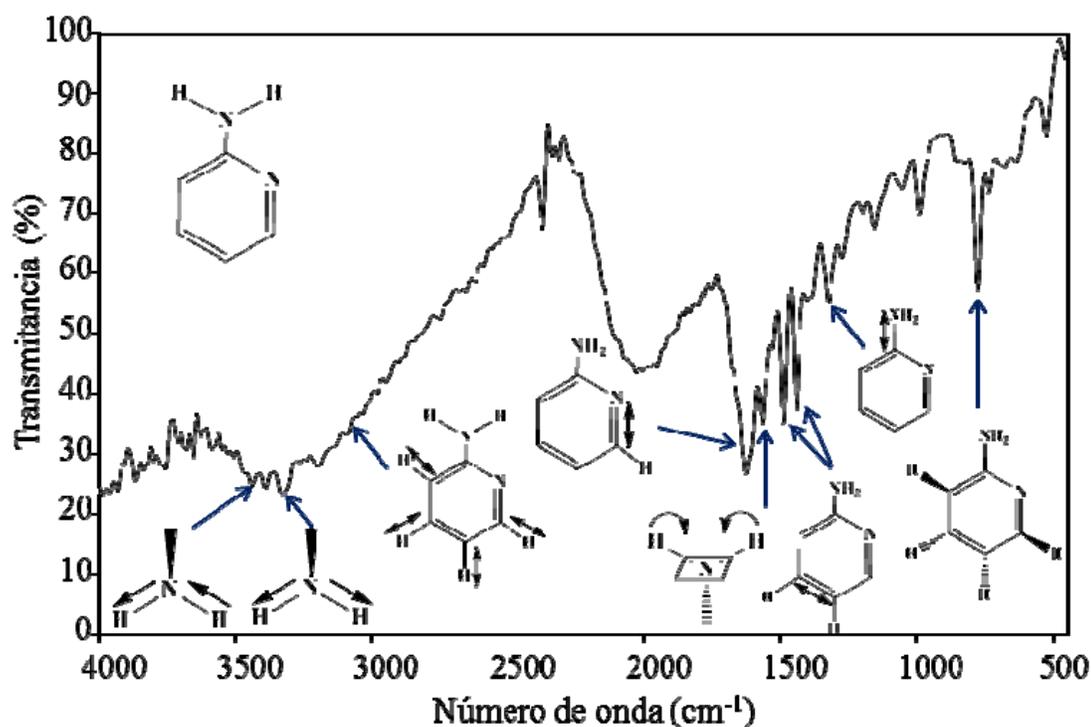


Figura 23. Espectro de infrarrojo de 2-aminopiridina

Tabla 8. Bandas de absorción de 2-Ampy

Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tipo de enlace	Tipo de vibración
3440 y 3330	N-H en $\text{NH}_2$	Tensión Simétrica y asimétrica
3100-3000	C-H aromático	Tensión y combinaciones
(solapada)		
1626	C=N en el anillo piridínico	Tensión
1567	N-H en $\text{NH}_2$	Deformación tijera
1487 y 1441	C=C en el anillo	Bandas de acoplamiento
1324	C-N	Deformación del esqueleto
775	C-H en anillo	Flexiones fuera del plano para 4 hidrógenos vecinos ( <i>orto</i> )

#### 4-Aminopiridina (4-Ampy)

En la figura 24, se visualiza el espectro infrarrojo de la 4-aminopiridina en el cual se

observan bandas a frecuencias análogas a la 2-aminopiridina, excepto por la deformación C-H fuera del plano en el anillo para 2 hidrógenos vecinos a  $825\text{ cm}^{-1}$ , indicando que este compuesto posee el sustituyente amino en posición *para*. Se distinguen las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica de N-H en  $\text{NH}_2$  a  $3434$  y  $3300\text{ cm}^{-1}$ , la tensión y combinaciones del enlace C-H aromático en la región comprendida entre  $3100$ - $3000\text{ cm}^{-1}$ , el estiramiento del grupo C=N en el anillo piridínico a  $1650\text{ cm}^{-1}$ , la deformación tijera de N-H en el radical amino a  $1604\text{ cm}^{-1}$ , las flexiones C=C fuera del campo C-H y combinaciones a  $1508\text{ cm}^{-1}$ , banda conocida también como patrón del fenilo y, finalmente, la deformación del esqueleto C-N a  $1329\text{ cm}^{-1}$ .

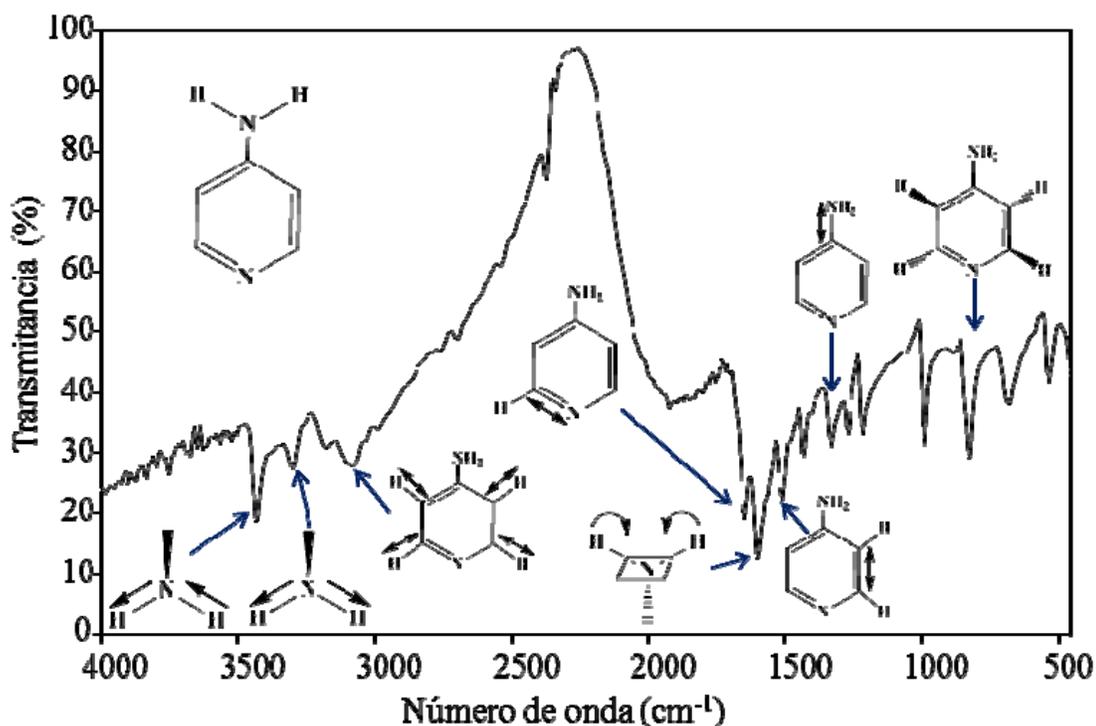


Figura 24. Espectro de infrarrojo de 4-aminopiridina

Es de hacer notar que los derivados de aminopiridina utilizados son isómeros de posición, por ello, el tipo de vibraciones observadas en el infrarrojo son semejantes para ambos compuestos. La diferencia más significativa se elucida en la huella dactilar, particularmente en la deformación fuera del plano de hidrógenos vecinos. En la tabla 9

se recopilaron concretamente las absorciones estudiadas.

Tabla 9. Bandas de absorción de 4-ampinopiridina

Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de enlace	Tipo de vibración
3434 y 3300	N-H en NH <sub>2</sub>	Tensión Simétrica y asimétrica
3100-3000	C-H aromático	Tensión y combinaciones
1650	C=N en el anillo piridínico	Tensión
1604	N-H en NH <sub>2</sub>	Deformación tijera
1508	C=C	Flexiones fuera del campo C-H y combinaciones. Patrón del fenilo
1329	C-N	Deformación del esqueleto
825	C-H	Deformaciones fuera del plano 2 Hidrógenos vecinos ( <i>para</i> )

### Caracterización de los polietilenos funcionalizados con acrilamida (PE-g-AAm)

#### Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

Las figuras 25 y 26 muestran los espectros de infrarrojo para cada polímero de partida y el correspondiente polietileno modificado con acrilamida. Se mantienen las bandas características del polietileno original: tensión asimétrica y simétrica de C-H en CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub> por debajo de los 3000 cm<sup>-1</sup>, flexión tijera de C-H en CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub> a 1466 cm<sup>-1</sup>, deformación simétrica de C-H en CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub> a 1359 cm<sup>-1</sup> y balanceo de los metilenos a 724 cm<sup>-1</sup>. Adicionalmente, aparecen las absorciones particulares de los grupos funcionales correspondientes a la amida injertada: a 3355 y 3200 cm<sup>-1</sup> alargamiento asimétrico y simétrico acoplado del grupo N-H proveniente de la amida primaria, a 1665 cm<sup>-1</sup> el tensión del grupo carbonilo de la amida, a 1120 cm<sup>-1</sup> la vibración de deformación del C-N alifático de amida, y a 663 cm<sup>-1</sup> la banda de absorción asignada a la flexión fuera del plano del enlace N-H (Tabla 10).

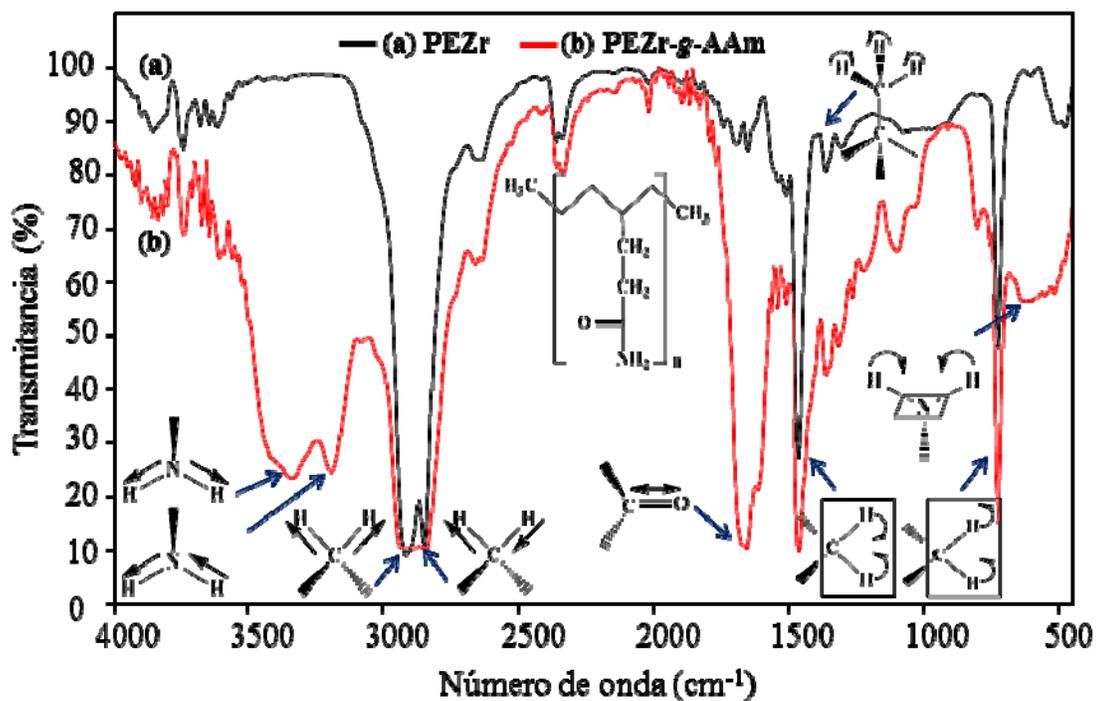


Figura 25. Espectro de infrarrojo de (a) PEZr y (b) PEZr-g-AAm

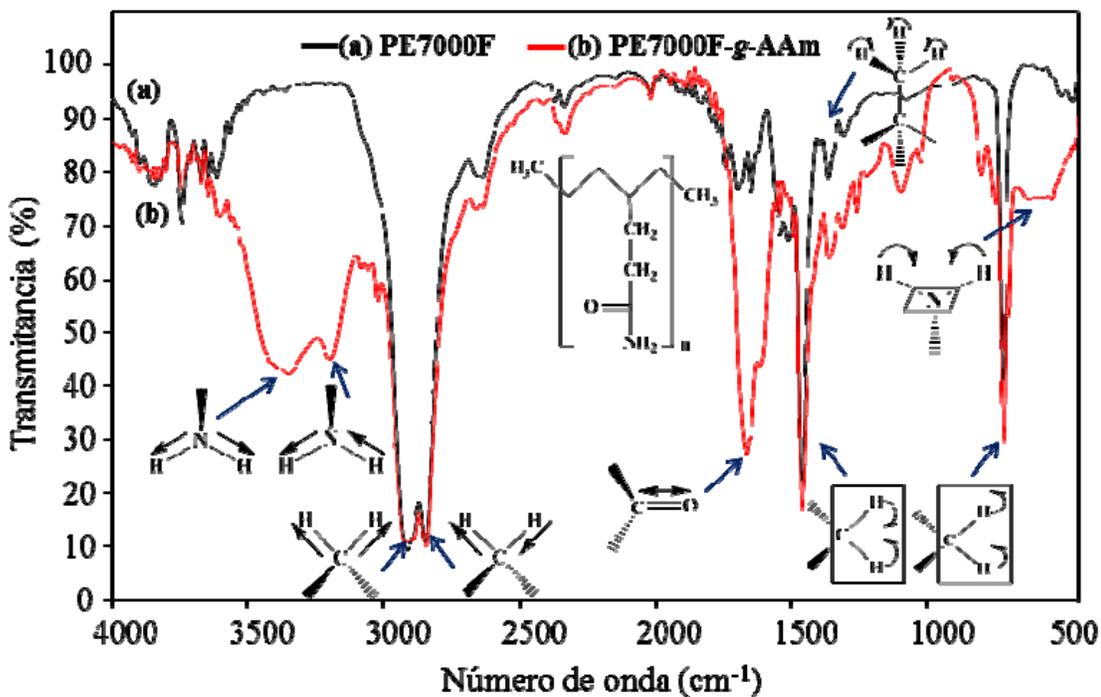


Figura 26. Espectro de infrarrojo de (a) PE7000F y (b) PE7000F-g-AAm

Tabla 10. Bandas de absorción de PEZr-g-AAm y PE7000F-g-AAm

Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de enlace	Tipo de vibración
3355 y 3200	N-H en NH <sub>2</sub>	Tensión asimétrica y simétrica
2900-2800	C-H en CH <sub>2</sub> y CH <sub>3</sub>	Tensión asimétrica y simétrica
1665	C=O (RCONH <sub>2</sub> )	Tensión
1466	C-H en CH <sub>2</sub> y CH <sub>3</sub>	Flexión en tijera
1359	C-H en CH <sub>2</sub> y CH <sub>3</sub>	Deformación simétrica
724	C-H en CH <sub>2</sub>	Balaceo en el plano
635	N-H en NH <sub>2</sub>	Torsión fuera del plano

También, se apreciaron una gama de bandas de menor intensidad a frecuencias comprendidas entre 1300-750 cm<sup>-1</sup> (Figura 27) relacionadas, por un lado, con la formación de geles por efecto de entrecruzamientos entre macrorradicales de polietileno: 1262, 1098, 1025, 865 y 803 cm<sup>-1</sup> (Rivero, 2011); por otro lado, con la presencia de insaturaciones vinílicas trans, nuevos grupos metilo, insaturaciones vinílicas terminales y colgantes vinílicas, a 964, 940, 909 y 888 cm<sup>-1</sup> respectivamente (Bremner y Rudin, 1990; Yañez, 2009). De ambos grupos, las apreciadas por reticulación son mucho más intensas y significativas.

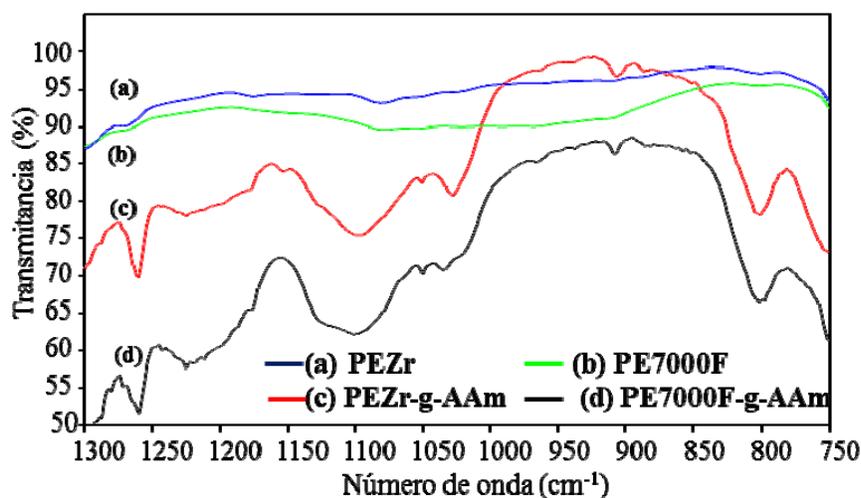


Figura 27. Espectro FT-IR de cada polietileno original y funcionalizado entre 1300-750 cm<sup>-1</sup>: (a) PEZr, (b) PE7000F, (c) PEZr-g-AAm y (d) PE7000F-g-AAm

Experimentalmente, la gelificación observada en el medio de reacción durante la funcionalización, es otra evidencia de los entrecruzamientos. Se ha propuesto que este comportamiento se deba al conjunto de reacciones colaterales que suceden durante la adición por radicales libres. Estas especies son muy reactivas y, por tanto, capaces de crear sitios activos en las cadenas de polietileno, y al mismo tiempo propiciar la formación de un oligómero de poliacrilamida mediante un proceso conocido como homopolimerización. En consecuencia, debido al gran impedimento estérico del oligómero y a su alta densidad electrónica, dos macrorradicales de polietileno son más vulnerables de acoplarse. De modo que surge una competencia entre las reacciones de funcionalización y de formación de entrecruzamientos (Rivero, 2011). El mecanismo se representa detalladamente en la figura 28.

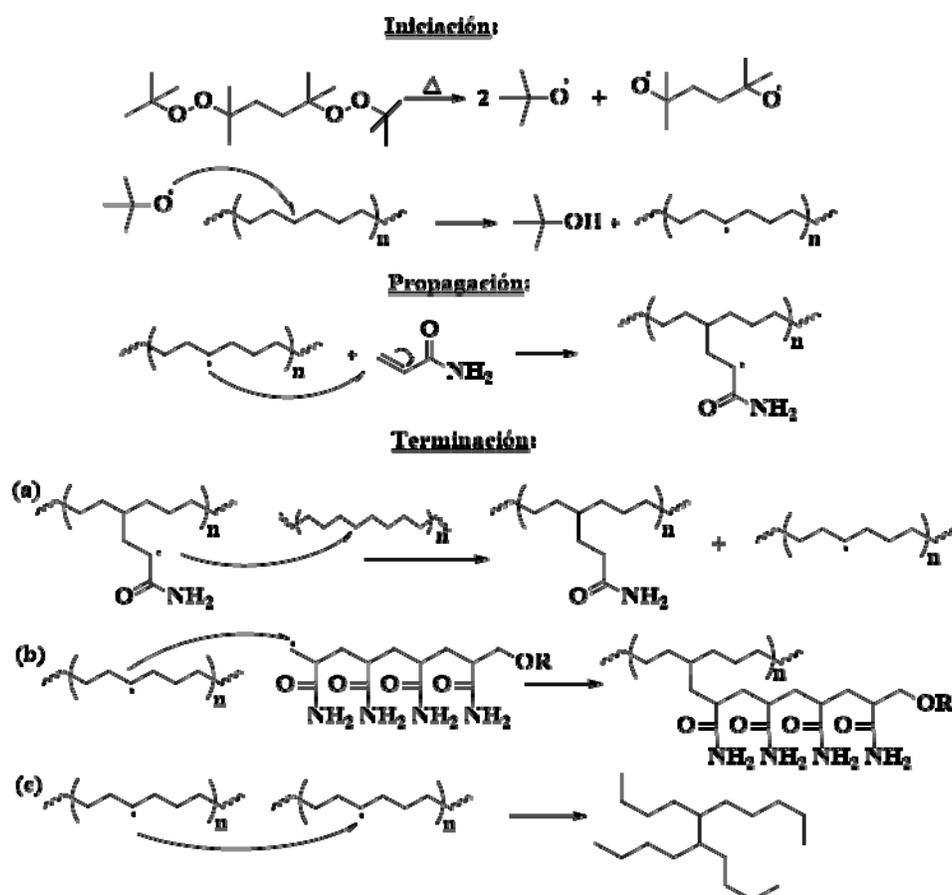


Figura 28. Mecanismo propuesto para (a) funcionalización de PE con AAm, (b) funcionalización de PE con oligómero de AAm y (c) formación de entrecruzamientos

En una primera etapa, el iniciador biperóxido DBPH se descompone térmicamente en radicales *t*-butoxi y alcoxi. Particularmente, los radicales *t*-butoxi poseen una elevada reactividad a altas temperaturas, por lo que promueven principalmente la abstracción de hidrógeno de la cadena polimérica, formando un macroradical de PE conocido como especie activa. Este puede propagarse, incorporando repetidamente unidades de AAm y terminar la reacción por abstracción de hidrógeno intermolecular del polietileno, o bien, puede acoplarse con otro macroradical semejante. Por su parte, los radicales alcoxi (OR) tienen preferencia por la adición a dobles enlaces, por lo que se encargan de favorecer la homopolimerización de la AAm, generando oligómeros de poliacrilamida (PAAm) voluminosos susceptibles de injertarse en los sitios activos del PE y propiciar la reticulación (Ciardelli *et al.*, 1991; Rojas de Gáscue *et al.*, 2005).

#### Calorimetría diferencial de barrido

La figura 29 muestra las endotermas de fusión del PEZr original y el PEZr-*g*-AAm. Se puede observar un descenso de 3,3°C en la  $T_f$  del PE funcionalizado en contraste con el original, producto de la efectiva modificación química. Este cambio afecta las secuencias cristalizables, dando origen a nuevas poblaciones cristalinas y reduciendo aquellas que poseen mayor temperatura de fusión.

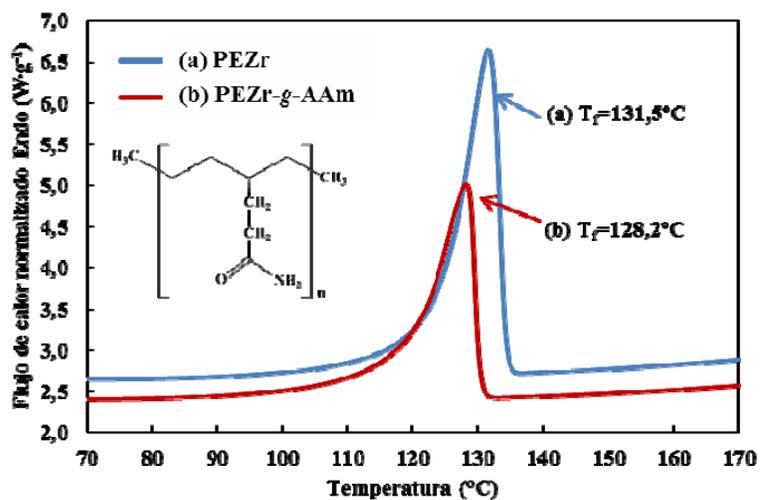


Figura 29. Barridos de calentamiento de (a) PEZr y (b) PEZr-*g*-AAm

La entalpía de fusión también se redujo considerablemente desde 191 hasta 141  $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$  (50  $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$  de diferencia), sugiriendo un mayor porcentaje de regiones amorfas en el PEZr-g-AAm, y por supuesto, una disminución importante en el grado de cristalinidad de 17% (Tabla 11).

Respecto a la exoterma de cristalización, la figura 30 revela que la variación en la  $T_c$  fue de  $1,8^\circ\text{C}$  y en la entalpía 41  $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$  (Tabla 11). Se presume que este leve cambio en  $T_c$  no es significativo y corresponde con la inserción de oligómeros de poliacrilamida (Figura 28b) que no afectan las secuencias cristalizables, pero debido a su volumen, interfieren en la cristalización dinámica a partir del fundido, reduciendo la entalpía.

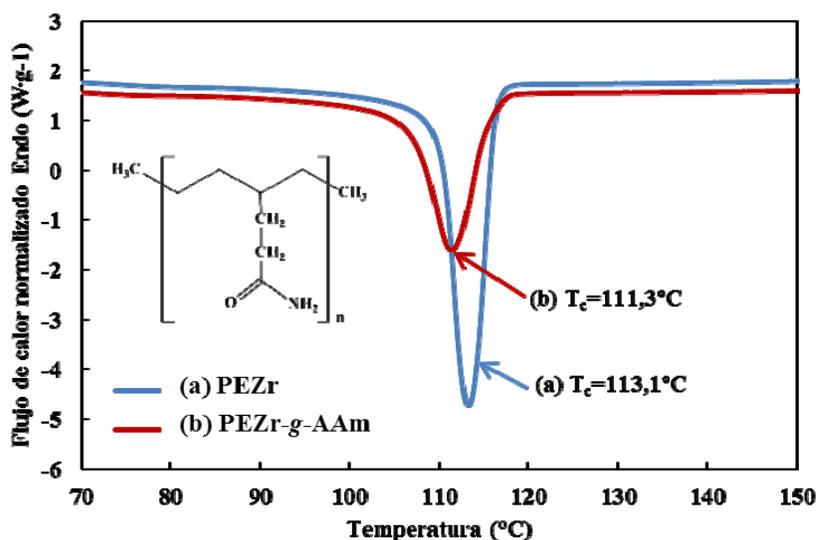


Figura 30. Barridos de enfriamiento de (a) PEZr y (b) PEZr-g-AAm

Tabla 11. Propiedades térmicas del PEZr funcionalizado con acrilamida (PEZr-g-AAm)

Polímero	$T_f$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_f$ onset ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta H_f$ ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$T_c$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_c$ onset ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta H_c$ ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$(1-\lambda)$ %
PEZr	131,5	123,7	191	113,1	116,3	-185	66
PEZr-g-AAm	128,2	119,3	141	111,3	115,7	-144	49

Un comportamiento análogo se visualizó en las propiedades térmicas del PE7000F-g-AAm (Figuras 31 y 32), donde la  $T_f$  y la  $T_c$  descendieron en  $2,7^\circ\text{C}$  y  $1,7^\circ\text{C}$ ,

respectivamente. Las entalpías  $\Delta H_f$  y  $\Delta H_c$ , también mostraron una reducción superior a los  $40 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ , y consecuentemente, la cristalinidad disminuyó notablemente en un 16% (Tabla 12).

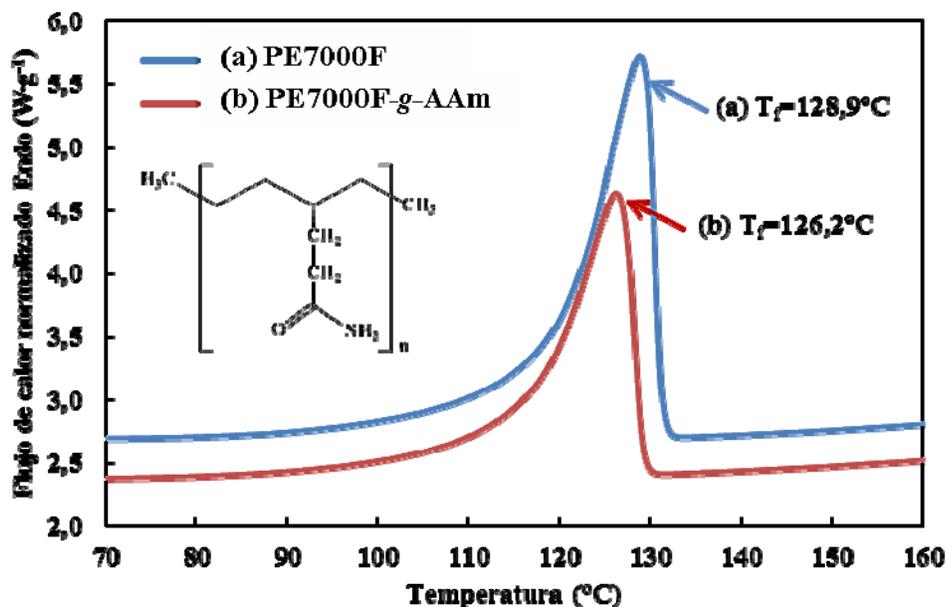


Figura 31. Barridos de calentamiento de (a) PE7000F y (b) PE7000F-g-AAm

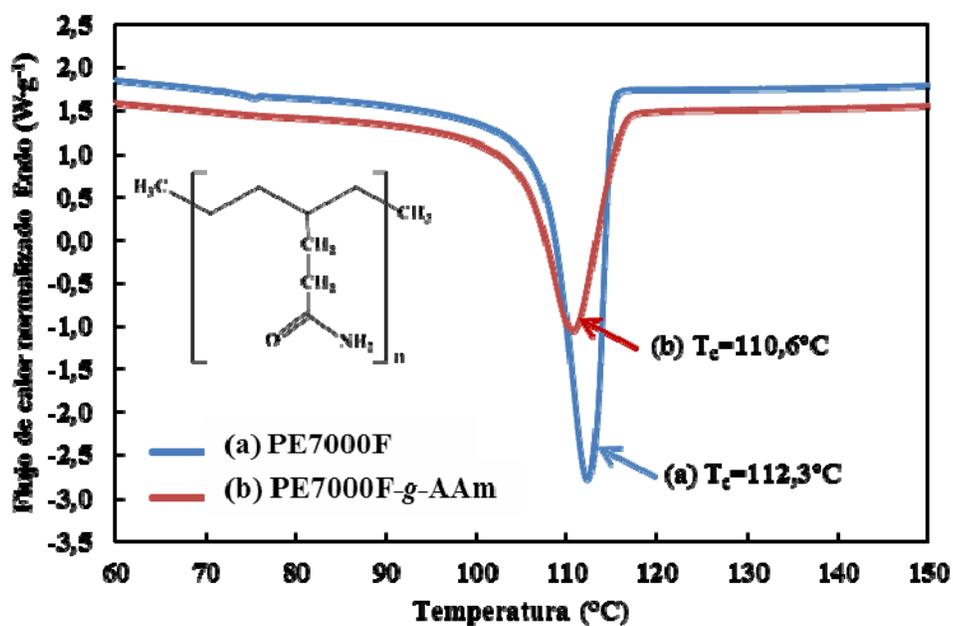


Figura 32. Barridos de enfriamiento de (a) PE7000F y (b) PE7000F-g-AAm

Tabla 12. Propiedades térmicas del PE7000F funcionalizado con acrilamida (PE7000F-g-AAm)

Polímero	$T_f$ (°C)	$T_{f\ onset}$ (°C)	$\Delta H_f$ (J·g <sup>-1</sup> )	$T_c$ (°C)	$T_{c\ onset}$ (°C)	$\Delta H_c$ (J·g <sup>-1</sup> )	(1- $\lambda$ ) %
PE7000F	128,9	119,1	181	112,3	114,9	-189	62
PE7000F-g-AAm	126,2	116,1	134	110,6	115,9	-147	46

### Microscopia electrónica de barrido (MEB)

La figura 33 evidencia la morfología lamelar encontrada por MEB para el PEZr original y funcionalizado con AAm. Se observan una gran reducción de los agregados lamelares, y la desaparición del efecto esferulítico encontrado en el material de partida. También, puede visualizarse el incremento de las zonas oscuras, asociado a las zonas amorfas del material. Este cambio en la morfología observado a mayor resolución (0,2  $\mu\text{m}$ ) tiene relación directa con la tendencia a reducirse de la estructura cristalina del PEZr-g-AAm estudiado por calorimetría diferencial de barrido y, corrobora la efectiva modificación química del polietileno con dicho monómero.

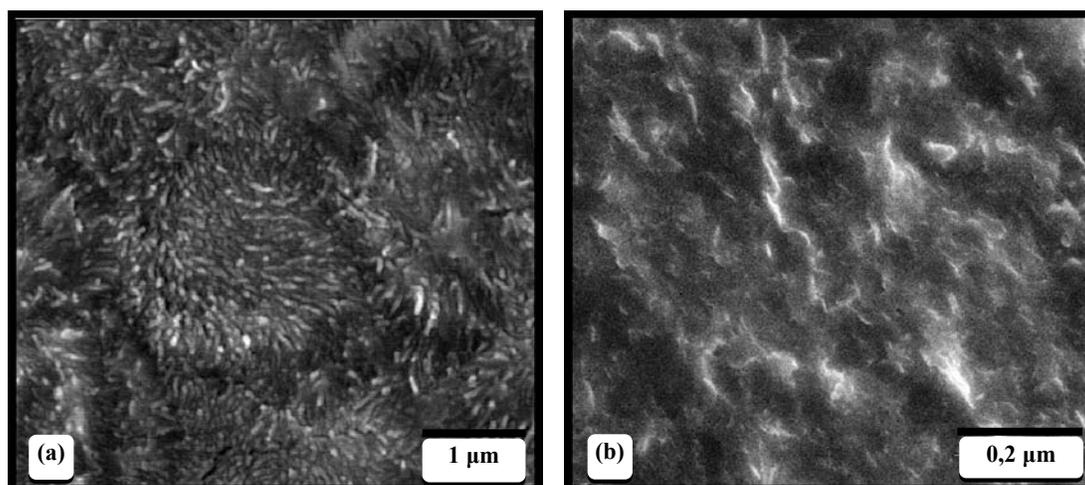


Figura 33. Micrografía MEB de PEZr (a) antes y (b) después de funcionalizarlo con AAm

## Caracterización de los polietilenos funcionalizados con anhídrido maleico (PE-g-MAH)

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

Las figuras 34 y 35 corresponden a los espectros de infrarrojo de los polímeros funcionalizados: PEZr-g-MAH y PE7000F-g-MAH respectivamente. Aparecen las bandas ya estudiadas de los PE originales, y adicionalmente, se observan absorciones características tanto de grupos funcionales carboxilo como de anhídridos. Evidencias de ácido están entre  $3750\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  donde aparece una banda ancha asignada a la tensión del enlace O-H, a  $1710\text{ cm}^{-1}$  un pico agudo e intenso que corresponde al estiramiento del grupo carbonilo (C=O) producto de la hidrólisis del anhídrido y a  $922\text{ cm}^{-1}$  la torsión fuera del plano del dímero de ácido carboxílico. Por su parte, las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del grupo C=O de anhídrido se originan a  $1850$  y  $1770\text{ cm}^{-1}$ , y el estiramiento de los enlaces C-O-C a  $1250\text{ cm}^{-1}$  (Tabla 13).

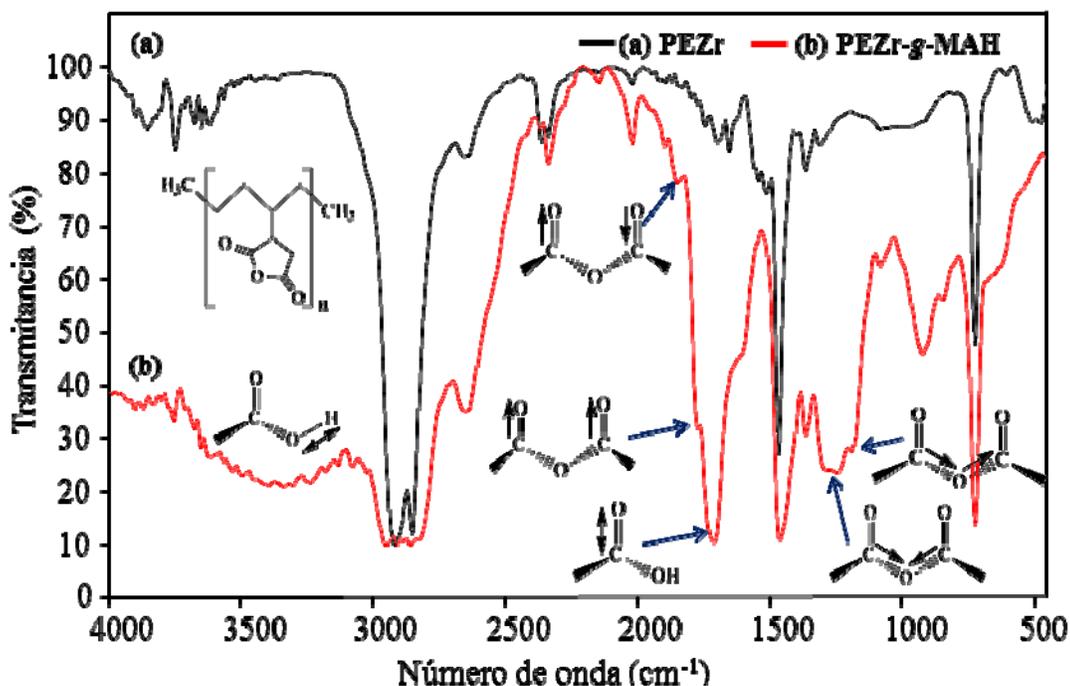


Figura 34. Espectro de infrarrojo de (a) PEZr y (b) PEZr-g-MAH

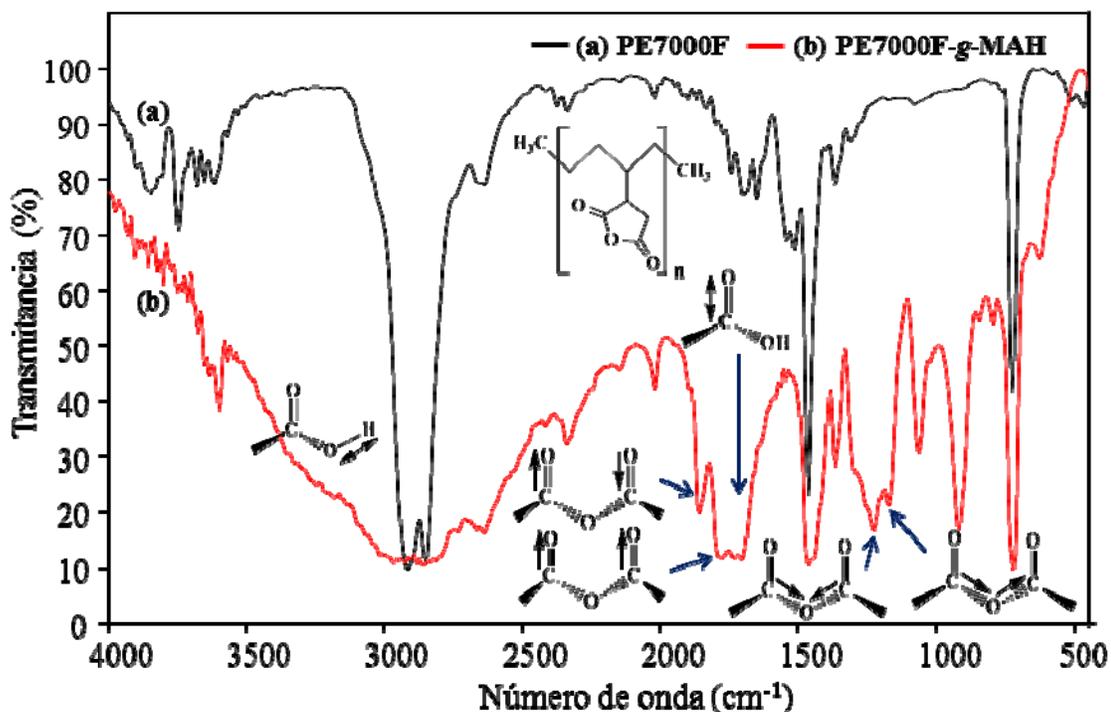


Figura 35. Espectro de infrarrojo de (a) PE7000F y (b) PE7000F-g-MAH

Tabla 13. Bandas de absorción características del PE-g-MAH

Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tipo de enlace	Tipo de vibración
3500-3000	O-H	Tensión
3000-2700	C-H en $\text{CH}_2$ y $\text{CH}_3$	Tensión asimétrica y simétrica
1850 y 1770	C=O en anhídrido	Tensión asimétrica y simétrica
1710	C=O en ácido	Estiramiento
1463	C-H en $\text{CH}_2$ y $\text{CH}_3$	Flexión tijera
1360	C-H en $\text{CH}_2$ y $\text{CH}_3$	Deformación simétrica
1250	C-O-C en anhídrido	Estiramiento simétrico y asimétrico
922	COOH	Torsión fuera del plano del dímero
720	C-H en $\text{CH}_2$	Balaceo

En el PEZr-g-MAH, la intensidad de las bandas en la región anhídrido fue menor que la correspondiente a la región ácida, por lo tanto se presume que casi la totalidad de las unidades injertadas son los ácidos maleico. Mientras que, en el PE7000F-g-MAH, la

banda ancha de tensión del enlace O-H se encuentra desplazada a menores frecuencias, específicamente en la zona del espectro entre  $3500\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$  y las tensiones carbonílicas del anhídrido son mucho más intensas y agudas que en el PEZr-g-MAH. De estos resultados, se deduce que, cuando el polietileno se funcionaliza con MAH, las unidades que se logran injertar corresponden a anhídridos cíclicos, pero gran parte de ellos se hidrolizan a ácidos dicarboxílicos durante el proceso de precipitación y purificación (Figura 36).

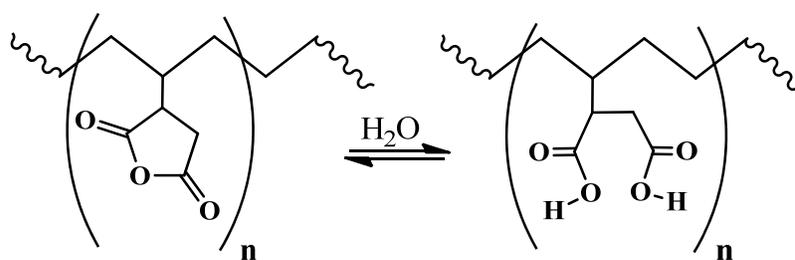


Figura 36. Hidrólisis de PE-g-MAH

La reacción de injerto de anhídrido maleico (MAH) en el polietileno es una reacción de radicales libres análoga a la funcionalización de PE con AAm. A pesar del gran número de estudios y el éxito comercial del PE-g-MAH, el mecanismo no está completamente aclarado. Se ha demostrado que, la estructura posee unidades oligoméricas de anhídrido succínico, con también, en baja proporción, anillos terminales insaturados de MAH y, cadenas entrecruzadas (Passaglia, *et al.*, 2009). Estas reacciones colaterales se producen por transferencia de protones debido a la estrecha proximidad entre si. Se han propuesto, tres tipos de terminaciones: desproporción, abstracción de hidrógeno y combinación o entrecruzamientos, esquematizadas en la figura 37 (Yang *et al.*, 2003). El anhídrido maleico es un aceptor de electrones fuerte con una tendencia hacia desproporción y abstracción de hidrógeno, esto hace que la reticulación sea menos probable y proporciona los sitios reactivos para la reacción entre una amina y un anillo de anhídrido. De hecho, experimentalmente, el producto no se observó presencia de gel como en el PE-g-AAm.

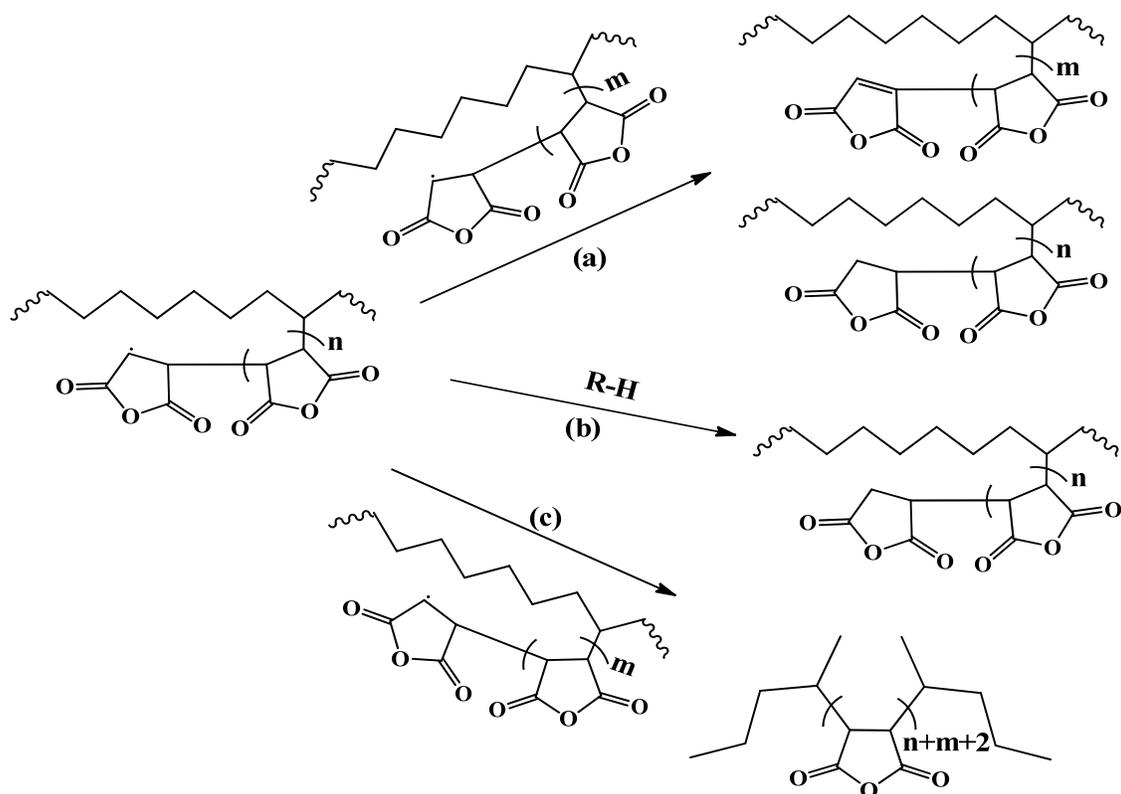


Figura 37. Mecanismos de terminación propuestos para la reacción de funcionalización del PE con MAH: (a) desproporción, (b) abstracción de hidrógeno y (c) combinación (Yang *et al.*, 2003)

#### Calorimetría diferencial de barrido

Las figuras 38 y 39 muestran las endotermas de fusión de PE-g-MAH obtenidos a partir de PEZr y PE7000F, respectivamente. En ambas, se refleja una gran reducción en la  $T_f$ , producto de la inserción efectiva, evidenciada por FT-IR, de un sustituyente tan voluminoso como el anhídrido maleico. Esta caída térmica resultó ser más significativa a partir del polietileno sintetizado con un catalizador de zirconio (8,1°C). Las temperaturas de inicio de transición *onset*, también mostraron una tendencia a disminuir, resultando un cambio más dramático (8,3°C) al modificar el PE7000F. El elevado cambio en las entalpías de fusión fue superior a 60 J g<sup>-1</sup>, lo cual representó un porcentaje de cristalinidad de 44 y 42% para PEZr-g-MAH y PE7000F-g-MAH, correspondientemente (Tabla 14).

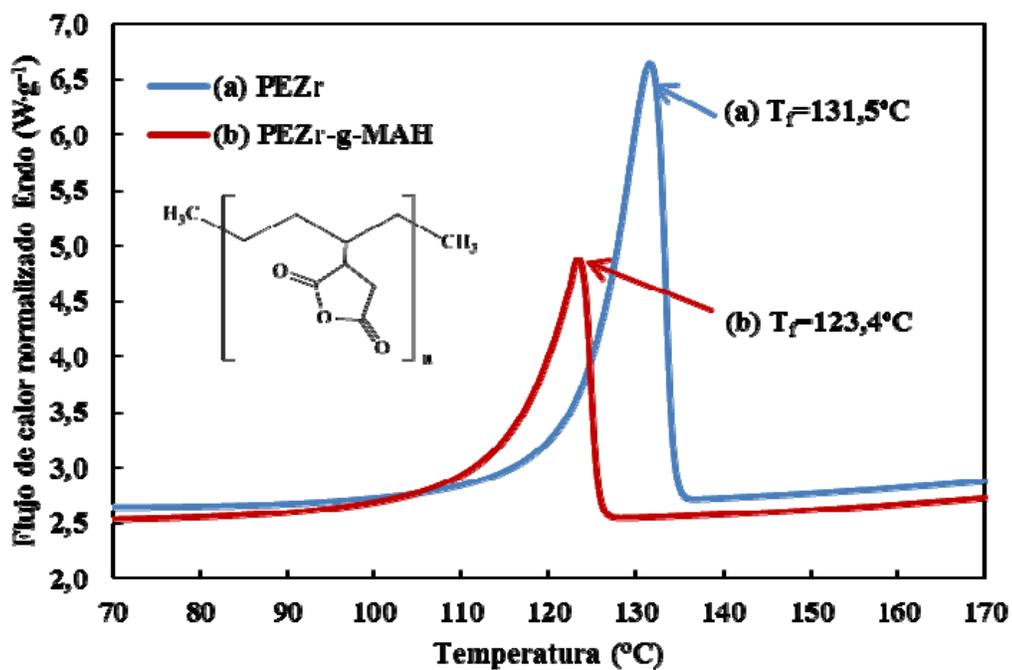


Figura 38. Barridos de calentamiento de (a) PEZr y (b) PEZr-g-MAH

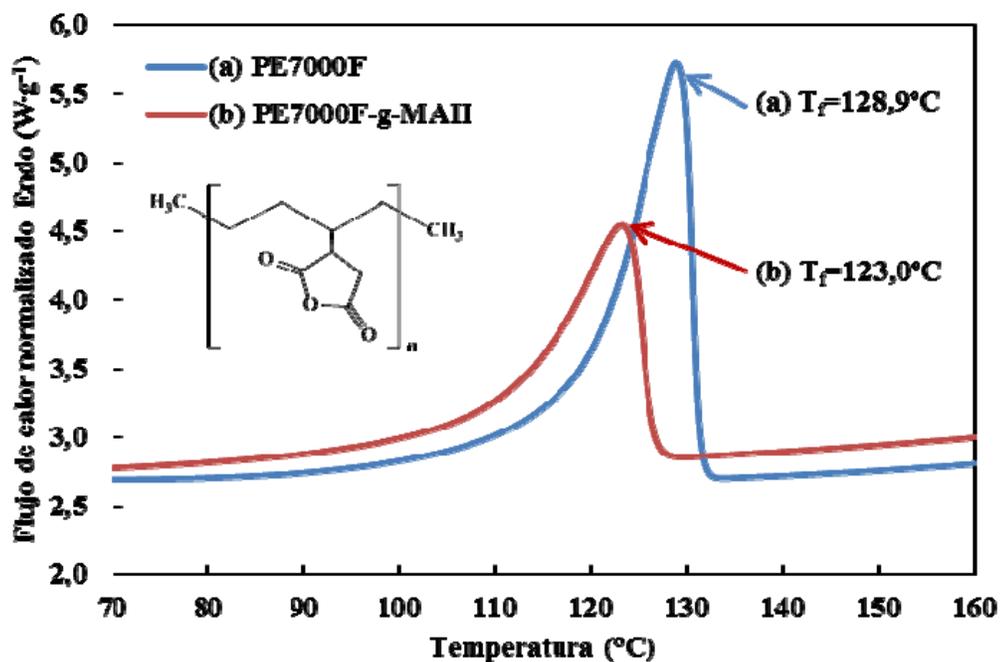


Figura 39. Barridos de calentamiento de (a) PE7000F y (b) PE7000F-g-MAH

Las propiedades térmicas observadas, en conjunto con las nuevas vibraciones

evidenciadas por FT-IR con respecto a los observados en los polietilenos originales, confirman la funcionalización exitosa de ambas poliolefinas. Asimismo, indican que se originaron nuevas zonas amorfas a partir la interrupción de las secuencias etilénicas y de las perturbaciones generadas por los oligómeros de anhídrido maleico, que producen cristales que funden a menores  $T_f$ .

Las figuras 40 y 41 son exotermas de cristalización de cada polietileno funcionalizado con anhídrido maleico. La temperatura a la que empiezan a aparecer los primeros cristales,  $T_c$  onset, descendió en más de  $5^\circ\text{C}$  respecto al PE de partida, y la temperatura pico donde la mayor parte de los cristales se solidifica, se redujo en más de  $7^\circ\text{C}$  (Tabla 14). Este comportamiento, se fundamenta en que al ser injertadas las unidades de MAH, se imponen restricciones en la movilidad de las cadenas poliméricas desde el estado fundido para poder formar núcleos y cristalizar. Es por ello que la entalpía  $\Delta H_c$  desciende tan drásticamente. Los pequeños hombros que se visualizan cerca de los  $80^\circ\text{C}$  corresponden a pequeñas poblaciones que fueron ordenándose cerca de esa temperatura hasta cristalizar.

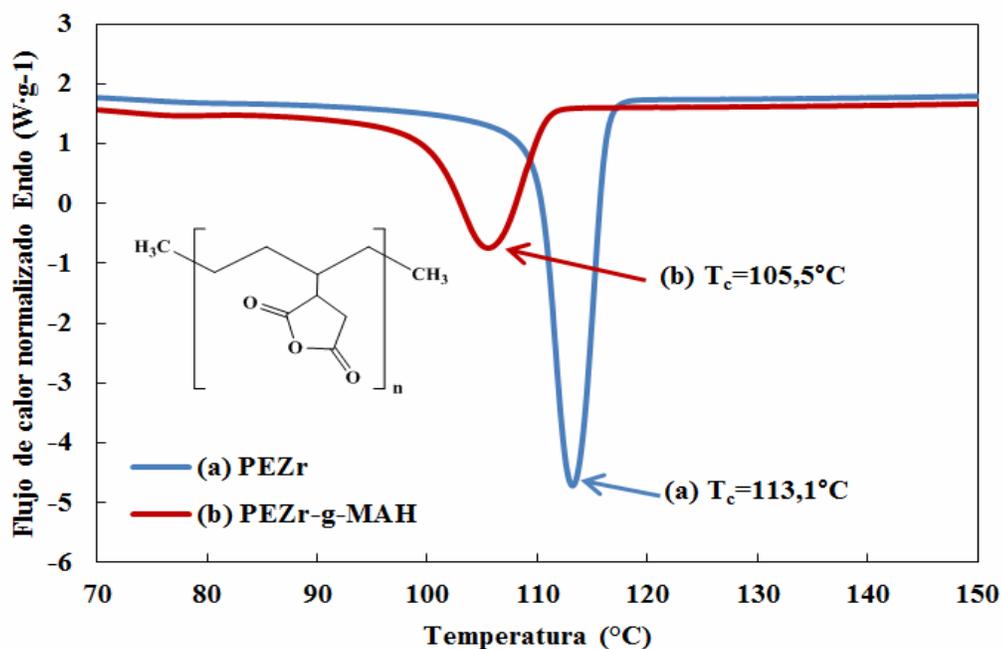


Figura 40. Barridos de enfriamiento de (a) PEZr y (b) PEZr-g-MAH

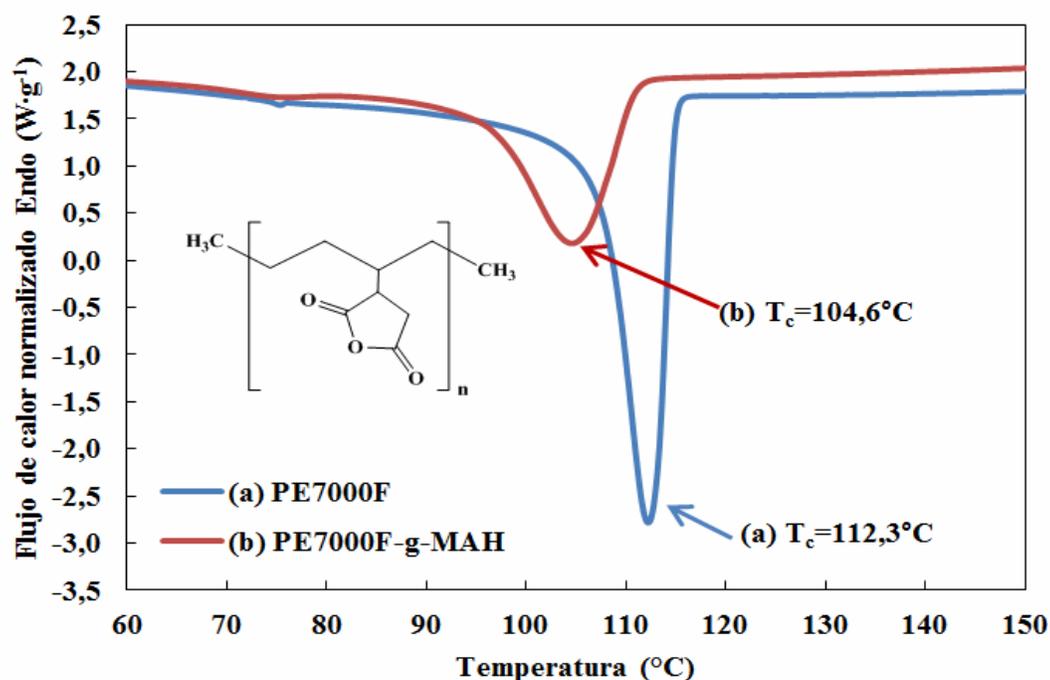


Figura 41. Barridos de enfriamiento de (a) PE7000F y (b) PE7000F-g-MAH

Tabla 14. Propiedades térmicas de los polietilenos originales y funcionalizados con anhídrido maleico.

Polímero	$T_f$ (°C)	$T_{f\ onset}$ (°C)	$\Delta H_f$ (J·g <sup>-1</sup> )	$T_c$ (°C)	$T_{c\ onset}$ (°C)	$\Delta H_c$ (J·g <sup>-1</sup> )	(1- $\lambda$ ) %
PEZr	131,5	123,7	191	113,1	116,3	-185	66
PEZr-g-MAH	123,4	117,0	128	105,5	110,7	-135	44
PE7000F	128,9	119,1	181	112,3	114,9	-147	62
PE7000F-g-MAH	123,0	110,8	121	104,6	111,0	-144	42

#### Microscopía electrónica de barrido

La figura 42, representa las micrografías obtenidas por MEB para el PEZr original y funcionalizado con anhídrido maleico. Se observa un cambio en la morfología, similar al estudiado en el PEZr-g-AAm. Desaparece el efecto esferulítico y es notoria la disminución de los “stacks” requiriendo una resolución mayor (0,2  $\mu\text{m}$ ). Esto se corresponde con el significativo descenso del grado de cristalinidad (más de 20%) estudiado por DSC.

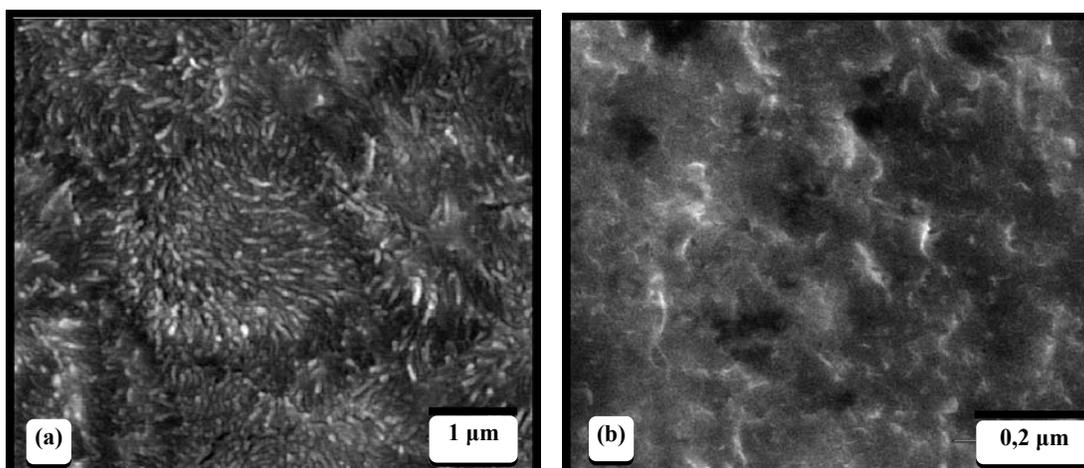


Figura 42. Micrografía MEB de PEZr (a) antes y (b) después de funcionalizarlo con MAH

### Determinación del grado de funcionalización de los polietilenos originales modificados con acrilamida y anhídrido maleico

El análisis por FT-IR para la construcción de la curva de calibración de la figura 43 se llevó a cabo selectivamente para las bandas de carbonilo (C=O) y la de metilenos (CH<sub>2</sub>) presentes en los patrones de polietileno funcionalizado con diferentes concentraciones de dietilmaleato (PE-g-DEM) previamente caracterizados. En este orden de ideas, la tabla 15 expresa las áreas reportadas por el programa computacional Spectrum v.2 al integrar el área bajo la curva de absorbancia en función de la frecuencia (en cm<sup>-1</sup>). Asimismo, evidencia la relación de ambas áreas ( $A_{C=O}/A_{CH_2}$ ) o índice de carbonilos.

Tabla 15. Áreas de los PE patrones obtenidos por FTIR

% molar de DEM	$A_{C=O}$ (cm <sup>-1</sup> )	$A_{CH_2}$ (cm <sup>-1</sup> )	$A_{C=O}/A_{CH_2}$
0,76	47,40	30,70	1,54
1,26	29,63	15,60	1,90
1,49	73,29	33,38	2,20
2,08	92,90	37,59	2,47

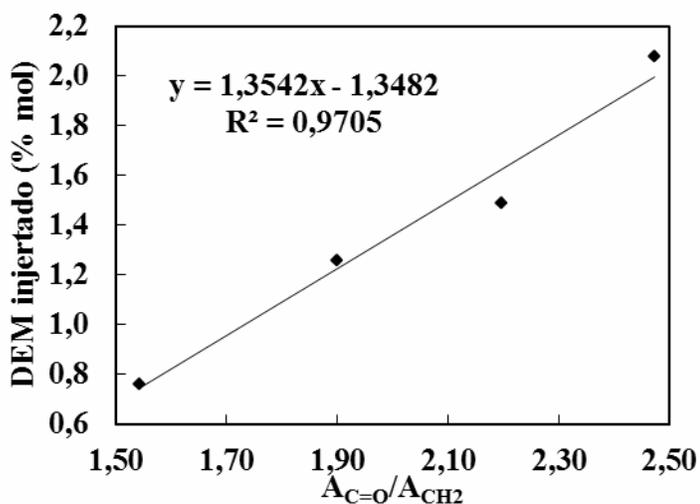


Figura 43. Curva de calibración usada para la determinación del grado de funcionalización de los polietilenos funcionalizados

De acuerdo con la curva de calibración, la ecuación de la recta se escribe como:

$$(GF(\%mol)) = 1,3542(A_{C=O}/A_{CH_2}) - 1,3482$$

donde GF es el grado de funcionalización expresado en (% mol). Al utilizar esta ecuación y conocida la relación de áreas  $A_{C=O}/A_{CH_2}$  de cada uno de los polietilenos modificados químicamente (Tabla 16), fue posible determinar el grado de funcionalización.

Tabla 16. Áreas de los PEZr y el PE7000F funcionalizados con acrilamida (AAm) y anhídrido maleico (MAH) obtenidos por FTIR.

Polímeros funcionalizados	$A_{C=O}$ ( $cm^{-1}$ )	$A_{CH_2}$ ( $cm^{-1}$ )	$A_{C=O}/A_{CH_2}$
PEZr-g-AAm	179,31	38,24	4,69
PEZr-g-MAH	352,03	101,92	3,45
PE7000F-g-AAm	93,42	36,97	2,53
PE7000F-g-MAH	425,10	83,32	5,10

Como se puede apreciar en la tabla 17, la cantidad que se introdujo de monómero en los polietilenos estudiados fue alta, superior al 2% mol, destacando el PEZr-g-AAm con un grado de funcionalización de 5,00% y el PE7000F-g-MAH con 5,56% mol. Este resultado representa un valor aproximado, ya que la recta de calibrado, según la ley de

Beer-Lambert, pierde su carácter lineal a valores elevados de absorbancia (Skoog, *et al.*, 2005). Al funcionalizar con acrilamida, el espectro FT-IR reveló que la intensidad de la banda C=O fue menor usando PE7000F como polímero de partida, lo cual unido a la gran gelificación observada, sugiere que la formación de entrecruzamientos entre las cadenas es una reacción colateral, que está en competencia con la reacción de funcionalización. Por ello el GF fue menor en PE7000F-*g*-AAM. Análogamente, al funcionalizar el polietileno con MAH, la espectroscopia FT-IR evidencia grandes bandas de absorción registradas para el estiramiento C=O de anhídrido presente en PE7000F, y en consecuencia, se obtienen considerables GF respecto al PEZr-*g*-MAH.

Tabla 17. Grado de funcionalización (GF) de los polietilenos originales

Polímero	GF (%mol)
PEZr- <i>g</i> -AAM	5,00
PEZr- <i>g</i> -MAH	3,32
PE7000F- <i>g</i> -AAM	2,08
PE7000F- <i>g</i> -MAH	5,56

### **Caracterización de los nuevos agentes compatibilizantes usando 4-aminopiridina (4-Ampy)**

#### Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

Las figuras 44 y 45 muestran el espectro de infrarrojo de los nuevos agentes compatibilizantes usando la 4-ampy a diferentes proporciones 1:1 y 1:0,5. Comparando con el PE-*g*-MAH, pueden evidenciarse la aparición de nuevos modos vibracionales en la región entre 1950-450  $\text{cm}^{-1}$ , destacando a 1780  $\text{cm}^{-1}$  el estiramiento correspondiente grupo carbonilo C=O característico de grupos imida (I), que se originan por la ciclización del ácido y la amida; a 1720  $\text{cm}^{-1}$  una banda de mayor intensidad correspondiente a la tensión simétrica del grupo C=O específico para amidas. Esta absorción surge del desplazamiento de la banda de 1710  $\text{cm}^{-1}$  existente en el PE-*g*-

MAH, indicando que los grupos ácidos han reaccionado para convertirse en amidas secundarias y, además se superpone con la fuerte absorción de estiramiento simétrico a  $1710\text{ cm}^{-1}$ , del enlace C=O de ácidos carboxílicos (II y III). Asimismo, absorciones a  $1655$ ,  $1590$  y  $1261\text{ cm}^{-1}$  que se asignan a amidas secundarias que se solapan con las cuatro absorciones características C=C de anillos aromáticos monosustituidos en la región de  $1600\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$  y, la flexión C-H de anillo aromático para 2 hidrógenos vecinos, a  $821\text{ cm}^{-1}$ , confirmando la inserción de la 4-Ampy en el PE-g-MAH. Además se observa, que al incrementar la concentración de 4-Ampy, la tensión asimétrica de C=O de anhídrido, a  $1850\text{ cm}^{-1}$  fue disminuyendo hasta su completa desaparición (IV) y, similarmente, sucede a  $922\text{ cm}^{-1}$  (V), donde la torsión fuera del plano del dímero carboxílico observada en el PE-g-MAH se redujo notablemente. Estos cambios prueban que la reacción de condensación entre los grupos carboxilos del anhídrido hidrolizado y el grupo amino de la 4-Ampy ocurrió satisfactoriamente.

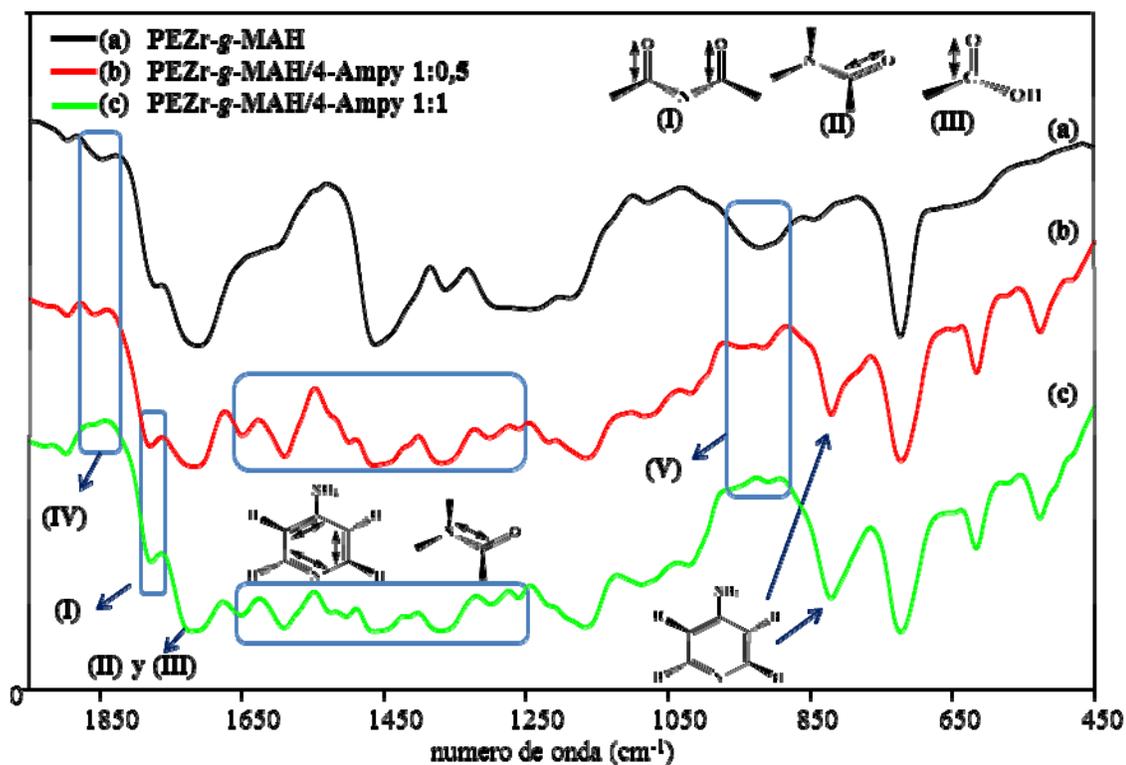


Figura 44. Espectro de infrarrojo de (a) PEZr-g-MAH, (b) PEZr-g-MAH/4-Ampy 1:0,5 y (c) PEZr-g-MAH/4-Ampy 1:1

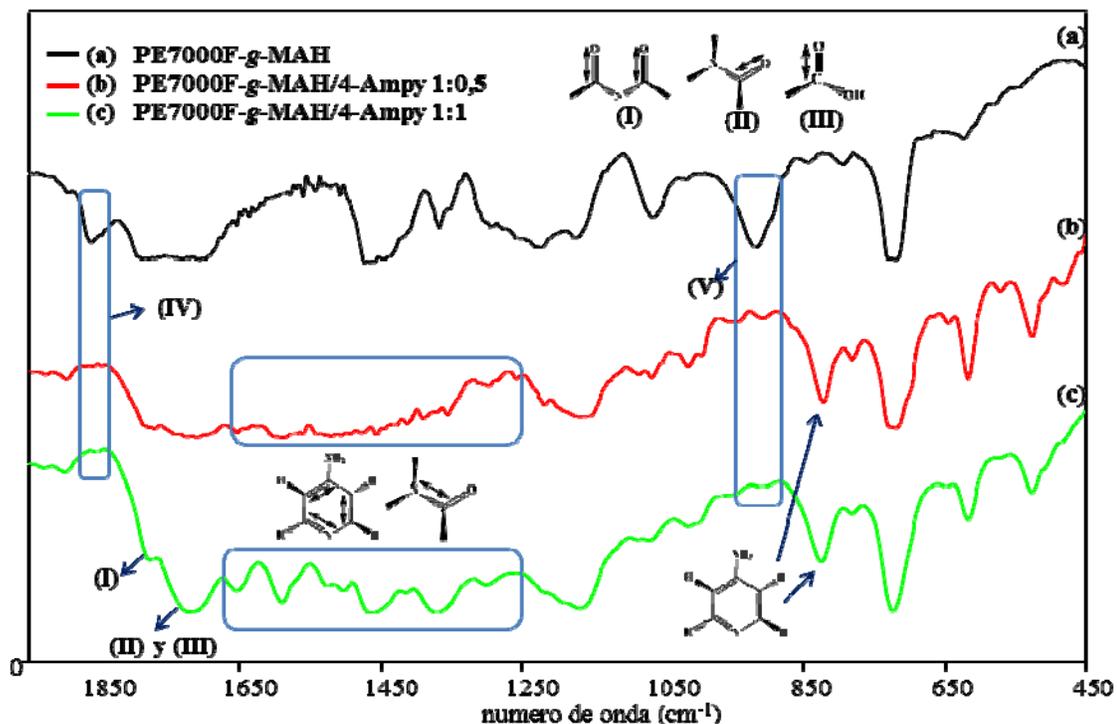


Figura 45. Espectro de infrarrojo de (a) PE7000F, (b) PE7000F-g-MAH/4-Ampy 1:0,5 y (c) PE7000F-g-MAH/4-Ampy 1:1

Con base a toda esta información, y a lo reportado por Cui y Paul, 2007, se propone, en la figura 46, la reacción general para formación de los nuevos agentes compatibilizantes, donde se produce un polietileno en el que coexisten el grupo amido y carboxilato, en equilibrio con una imida.

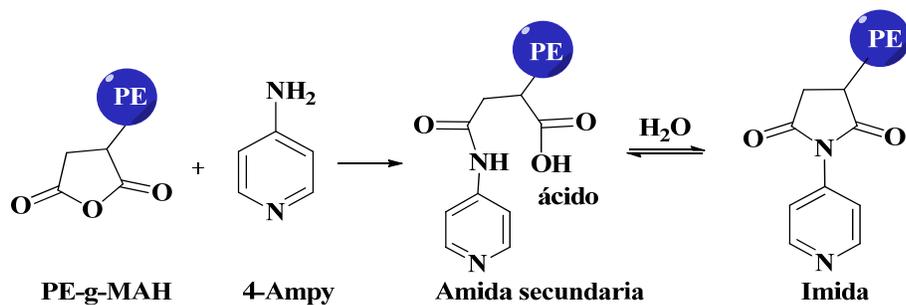


Figura 46. Reacción de formación de los nuevos agentes compatibilizantes con 4-Ampy.

En la tabla 18 se resumen cada una de las bandas de absorción observadas para los nuevos agentes compatibilizantes sintetizados con 4-Ampy.

Tabla 18. Bandas características de los PE-g-MAH/4-Ampy

Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de enlace	Tipo de vibración
3500-2200	O-H	Tensión
3000-2700	C-H en CH <sub>2</sub> y CH <sub>3</sub>	Tensión asimétrica y simétrica
1780	C=O (imida)	Estiramiento
1720	C=O (amida)	Estiramiento simétrico
1710 (solapada)	C=O (ácido)	Estiramiento simétrico
1655, 1590 y 1261	RCONHR'	Tensiones de Amida secundaria
1650-1450 (solapada)	C=C (aromático)	Cuatro tensiones de anillo aromático monosustituído
1466	C-H en CH <sub>2</sub> y CH <sub>3</sub>	Flexión tijera
1365	C-H en CH <sub>2</sub> y CH <sub>3</sub>	Deformación simétrica
1022 y 1090	C-N	Estiramiento
821	C-H (2 H vecinos)	Flexión
725	C-H en CH <sub>2</sub>	Balanceo

#### Calorimetría diferencial de barrido

Las figuras 47 y 48 corresponden a las endotermas y exotermas del PEZr-g-MAH/4-Ampy sintetizados con diferentes proporciones. En las endotermas (Figura 47) puede observarse que cuando se incrementó la concentración de 4-ampy en una proporción 1:1, las propiedades térmicas se redujeron, así  $T_f$  decrece desde 123,4 hasta 120,2°C y la entalpía de fusión varía de 128 hasta 98 J·g<sup>-1</sup>, por lo que el grado de cristalinidad disminuye desde 44% hasta 34%, lo que se traduce en una reducción de 10% de las zonas cristalinas (Tabla 19). Esto se explica, porque el gran volumen de la 4-Ampy anclada al grupo carbonilo de anhídrido, hace la ramificación más larga, y por lo tanto, es más difícil que la cadena se pliegue para formar cristales.

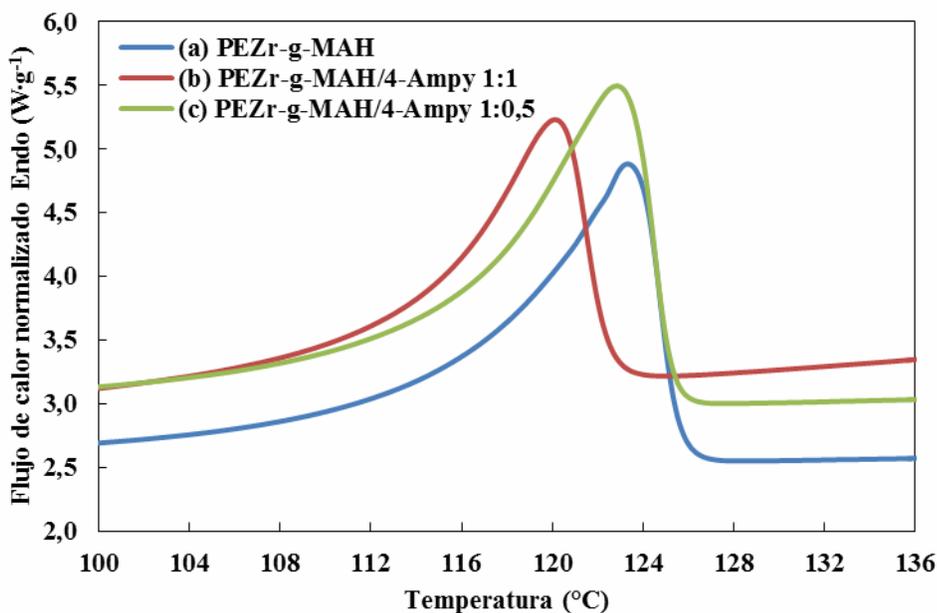


Figura 47. Barridos de calentamiento de los agentes compatibilizantes sintetizados a partir de PEZr-g-MAH y 4-aminopiridina a diferentes proporciones

En las exotermas (Figura 48), no se visualiza una tendencia tan marcada en las temperaturas de cristalización  $T_c$  y temperaturas de transición *onset*, como las encontradas en las endotermas, pero resulta bastante interesante la brusca disminución de las entalpías de cristalización con el incremento de la concentración de 4-aminopiridina. Al adicionar el derivado de amina en proporción 1:0,5 con respecto al PE-g-MAH, se observó un ligero aumento de  $T_c$  desde 105,5 hasta 107°C y, una muy pequeña variación en la entalpía de cristalización y grado de cristalinidad, lo cual no se considera un cambio significativo. Sin embargo, para concentraciones equimolares, se evidenció una caída importante de las propiedades térmicas, especialmente en la  $\Delta H_c$ , que cambió en 105 J·g<sup>-1</sup>, lo cual dio como resultado una reducción de 10% en la cristalinidad. A concentraciones de 1:0,5 la 4-Ampy no altera la longitud de las secuencias etilénicas del esqueleto principal, pero a proporciones 1:1 se postula que alargan las ramificaciones ya existentes, las cuales se constituyen como regiones amorfas; en consecuencia, las entalpías de fusión y el grado de cristalinidad cambian notablemente.

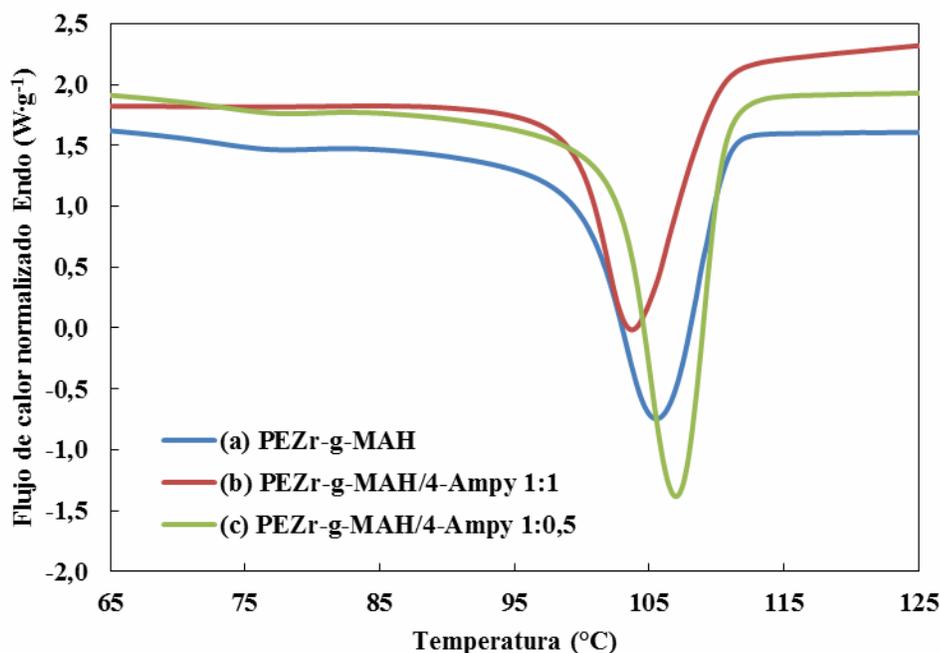


Figura 48. Barridos de enfriamiento de los agentes compatibilizantes sintetizados a partir de PEZr-g-MAH y 4-aminopiridina a diferentes proporciones

La evidencia por FT-IR, demuestra que hubo inserción exitosa para las dos concentraciones de monómero estudiadas, más los resultados de propiedades térmicas (Tabla 19) expresan que la modificación química fue más efectiva para proporciones 1:1 en las que se garantiza una cantidad suficiente de aminopiridina que pueda ser capaz de reaccionar con los grupos carboxilato presentes en el PE-g-MAH.

Tabla 19. Propiedades térmicas de los agentes compatibilizantes sintetizados a partir de PEZr-g-MAH y 4-ampy

	$T_f$ (°C)	$T_{f\ onset}$ (°C)	$\Delta H_f$ (J·g <sup>-1</sup> )	$T_c$ (°C)	$T_{c\ onset}$ (°C)	$\Delta H_c$ (J·g <sup>-1</sup> )	(1- $\lambda$ ) %
PEZr-g-MAH	123,4	117,0	128	105,5	110,7	-135	44
PEZr-g-MAH/4-Ampy 1:0,5	122,9	114,5	130	107,0	110,6	-149	45
PEZr-g-MAH/4-Ampy 1:1	120,2	113,4	98	103,8	110,0	-240	34

Por otro lado, cuando se emplea como polímero base el polietileno comercial PE7000F, los nuevos agentes compatibilizantes presentan ligeras variaciones en sus endotermias y exotermias (Figura 49 y 50 respectivamente). Así pues, la figura 49 refleja que para

proporciones bajas (1:0,5) la temperatura *onset* y  $T_f$  disminuyen en  $2,6^\circ\text{C}$ , y la  $\Delta H_f$  en  $2 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ , lo que no es significativo. Mientras que, al incrementar la concentración de 4-Ampy (proporción 1:1) la  $T_f$  aumenta en  $3,3^\circ\text{C}$ , y la  $\Delta H_f$  en  $5 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ , lo que se traduce en un incremento no significativo del grado de cristalinidad de 2%. Ambas variaciones en la cristalinidad no se consideran representativas, debido a que se encuentran dentro del margen de error. Aunque el análisis por FT-IR revela que la condensación ocurrió efectivamente, sobre todo en proporciones equimolares, el elevado grado de funcionalización analizado en el PE7000F-g-MAH (5,69% mol) origina un gran impedimento estérico por parte de los grupos anhídrido presentes y, por lo tanto, las propiedades térmicas del agente compatibilizante no presentan cambios significativos. En otras palabras, la 4-Ampy se ve impedida por la gran cantidad de unidades de anhídrido maleico injertadas en el polietileno original, y por ello, se presume que ocurre la modificación química, pero en menor grado que en el PEZr. Adicionalmente, los aditivos presentes en el PE7000F pueden reducir la eficiencia de las reacciones de condensación.

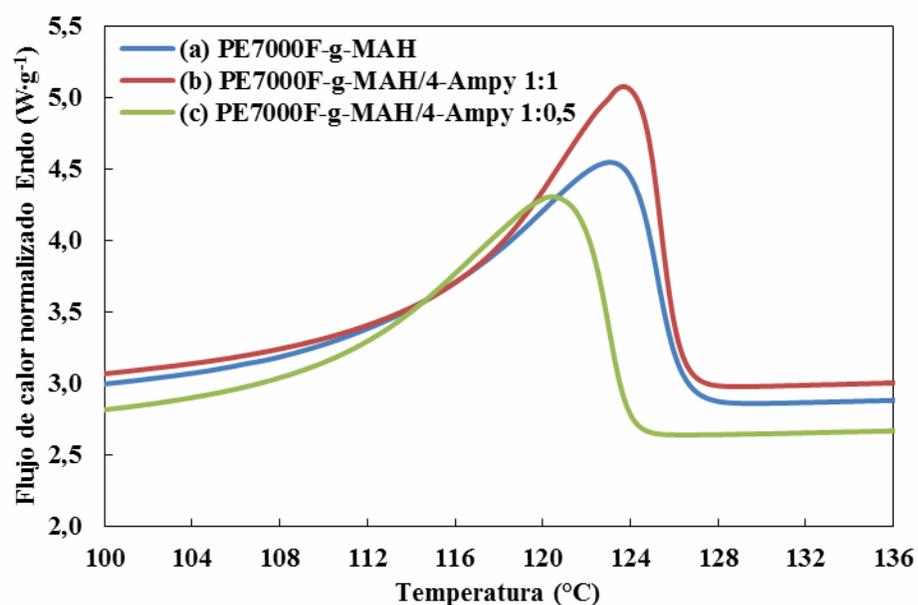


Figura 49. Barridos de calentamiento de los agentes compatibilizantes sintetizados a partir de PE7000F-g-MAH y 4-aminopiridina a diferentes proporciones

Las exotermas representadas en la figura 50 muestran que los agentes compatibilizantes aumentan ligeramente su  $T_c$  con el incremento de la concentración de 4-Ampy, siendo la variación  $0,7^\circ\text{C}$  y  $0,2^\circ\text{C}$  en proporciones 1:0,5 y 1:1, respectivamente. Tales variaciones no son significativas. La entalpía de cristalización también sigue la misma tendencia, elevándose en más de  $10 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Desde el punto de vista cuantitativo, estas pequeñas fluctuaciones en las propiedades de cristalización, no son evidencia de cambios químicos.

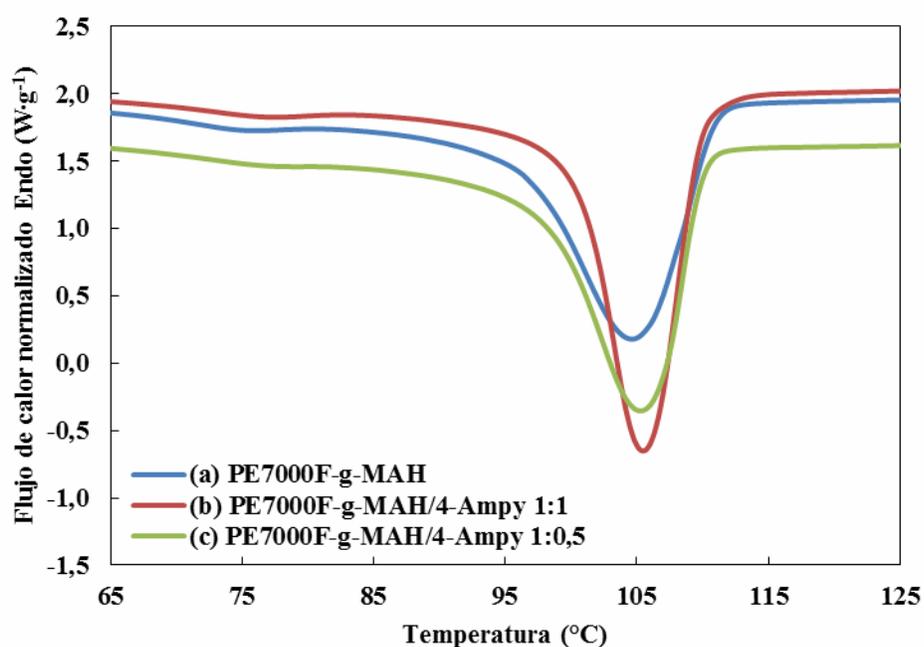


Figura 50. Barridos de enfriamiento de los agentes compatibilizantes sintetizados a partir de PE7000F-g-MAH y 4-aminopiridina a diferentes proporciones

De todos estos resultados, el PEZr-g-MAH/4-Ampy 1:1 fue el que presentó la mayor depresión en la cristalinidad. Esto certifica que, bajo esas condiciones, hubo un efectivo anclaje de la 4-aminopiridina en los grupos  $\text{C}=\text{O}$  procedentes del anhídrido maleico. En contraposición, los agentes compatibilizantes cuyos cambios en el grado de cristalinidad fueron muy pequeños, son potenciales para futuros estudios, empleando un mayor rango de concentraciones, considerando que el análisis por FT-IR demostró la inserción exitosa de la 4-Ampy.

En la tabla 20 se resumen las propiedades térmicas de los nuevos agentes compatibilizantes sintetizados a partir de PE-g-MAH a diferentes concentraciones de 4-Ampy.

Tabla 20. Propiedades térmicas de los agentes compatibilizantes sintetizados a partir de PE7000F-g-MAH y 4-ampy

	$T_f$ (°C)	$T_{f\ onset}$ (°C)	$\Delta H_f$ (J·g <sup>-1</sup> )	$T_c$ (°C)	$T_{c\ onset}$ (°C)	$\Delta H_c$ (J·g <sup>-1</sup> )	(1- $\lambda$ ) %
PE7000F-g-MAH	123,0	110,8	121	104,6	111,0	-144	42
PE7000F-g-MAH/4-Ampy 1:0,5	120,4	108,2	119	105,3	110,0	-129	41
PE7000F-g-MAH/4-Ampy 1:1	123,7	114,1	126	105,5	110,0	-132	44

#### Microscopia electrónica de barrido

La figura 51 corresponde a las micrografías MEB de los nuevos agentes compatibilizantes sintetizados a partir de PEZr-g-MAH y 4-Ampy en proporciones 1:0,5 y 1:1.

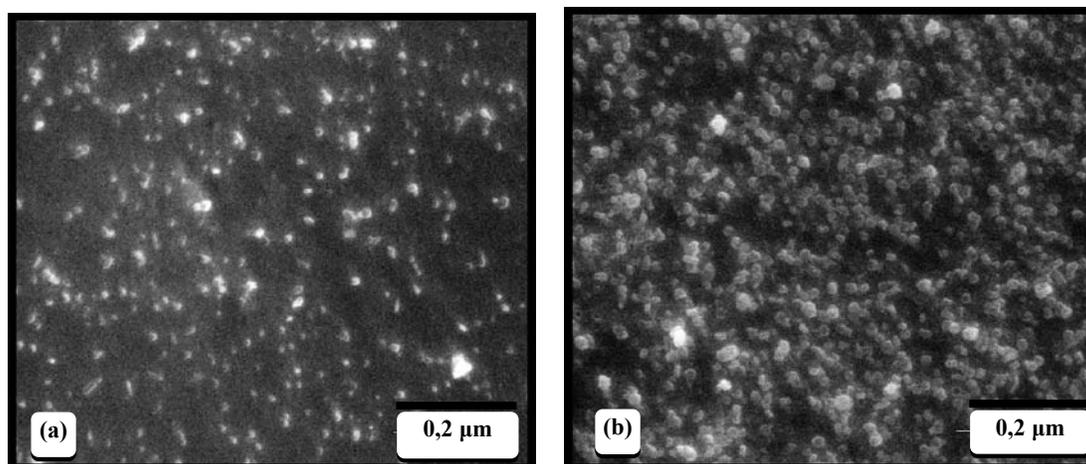


Figura 51. Micrografía MEB de PEZr-g-MAH/4-Ampy en diferentes proporciones (a) 1:0,5 y (b) 1:1

Si se compara con el PE de partida y el funcionalizado podrá visualizarse claramente, que el injerto efectivo de los grupos funcionales amida e imida cambió totalmente la morfología lamelar de “stacks” a una morfología tipo cubitos inmersos en la gran región amorfa (zonas oscuras) presente en el polímero (66%)

### Caracterización de los nuevos agentes compatibilizantes usando 2-aminopiridina (2-Ampy)

Espectroscopia infrarrojo por transformada de Fourier

Las figuras 52 y 53 muestran los espectros de infrarrojo obtenidos para los nuevos agentes compatibilizantes sintetizados por condensación usando 2-Ampy.

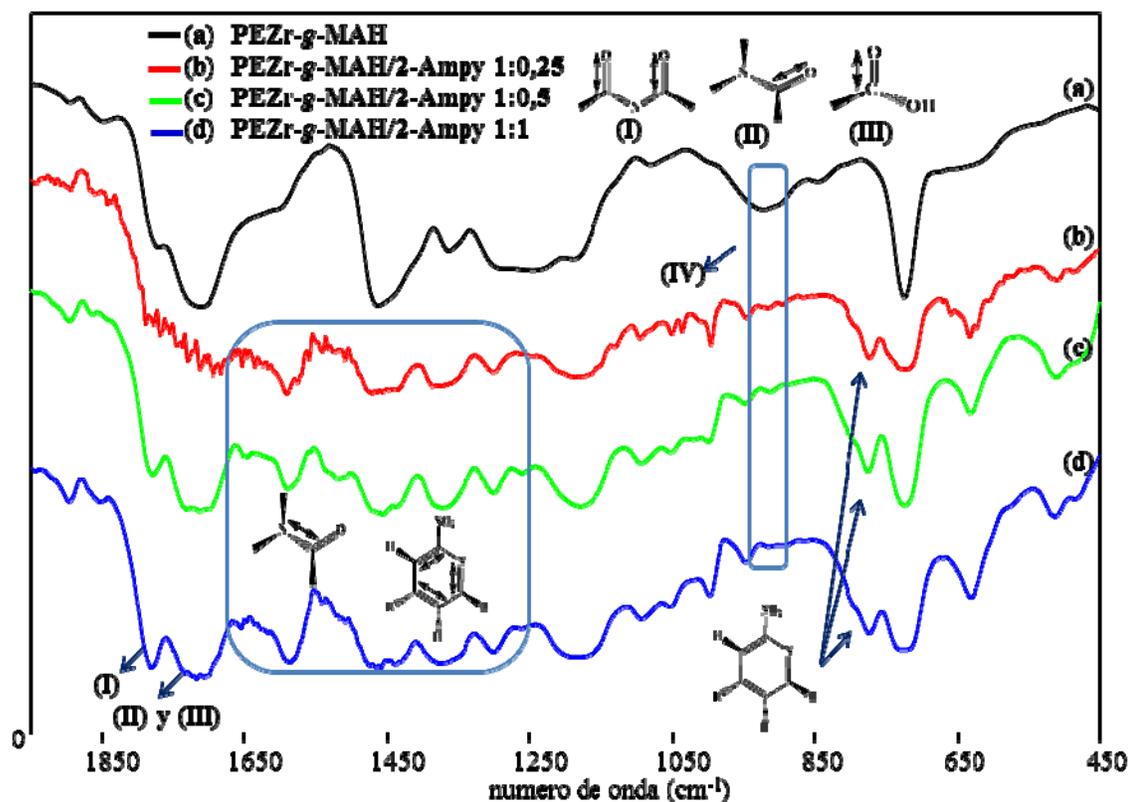


Figura 52. Espectro de infrarrojo de (a) PEZr-g-MAH, (b) PEZr-g-MAH/2-Ampy 1:0,25, (c) PEZr-g-MAH/2-Ampy 1:0,5 y (d) PEZr-g-MAH/2-Ampy 1:1

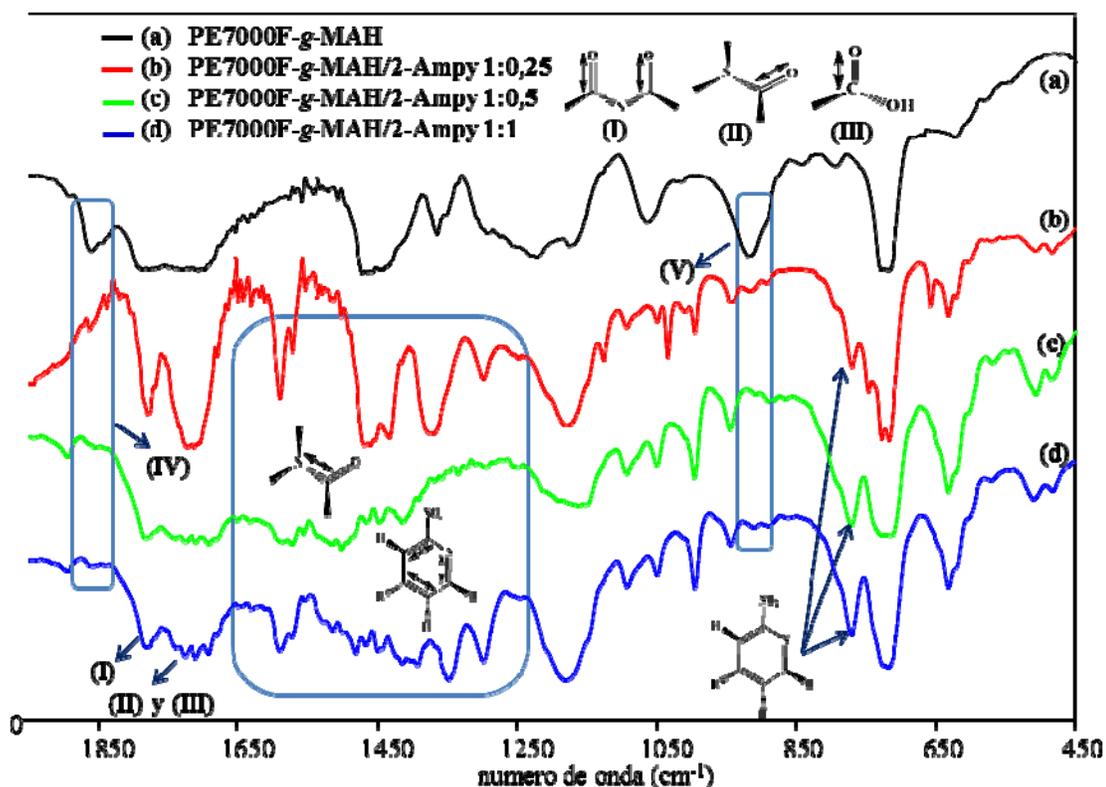


Figura 53. Espectro de infrarrojo de (a) PE7000F-g-MAH, (b) PE7000F-g-MAH/2-Ampy 1:0,25, (c) PE7000F-g-MAH/2-Ampy 1:0,5 y (d) PE7000F-g-MAH/2-Ampy 1:1

La huella dactilar del compuesto, proporcionó información muy valiosa, destacando la vibración de tensión del grupo carbonilo C=O característico de imidas a  $1781\text{ cm}^{-1}$  (I), formado por la condensación de los grupos funcionales presentes en el aminoácido; además, una absorción aguda e intensa asignada a la tensión simétrica del grupo C=O específico para amidas, a  $1722\text{ cm}^{-1}$  (II). Esta vibración es el resultado de la condensación exitosa entre los grupos ácidos del PE-g-MAH hidrolizado y la 2-Ampy, para dar origen a una estructura en la que coexisten grupos funcionales de amidas secundarias y ácidos carboxílicos, tal como ocurrió con la 4-Ampy. Las absorciones específicas para este tipo de amidas aparecen a  $1655$  (solapada),  $1588$  y  $1298\text{ cm}^{-1}$  y para ácidos a  $1709\text{ cm}^{-1}$  (estiramiento simétrico del enlace C=O, III). Permanecen las deformaciones tijera y simétrica a  $1462$  y  $1365\text{ cm}^{-1}$  asignadas a las vibraciones C-H en  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  y el balanceo de los grupos metilénicos a  $720\text{ cm}^{-1}$ . En cuanto al anillo, se

encuentran tensiones C=C características de aromáticos monosustituídos entre 1650-1450  $\text{cm}^{-1}$  y la flexión C-H para 4 hidrógenos vecinos a 775  $\text{cm}^{-1}$  (Tabla 21). En las regiones IV y V del espectro se observa la desaparición de las bandas a 1850 y 922  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, a medida que se incrementaba la concentración de monómero. Esto también confirma que los grupos anhídrido reaccionaron con la 2-Ampy de manera satisfactoria.

Tabla 21. Bandas características de los PE-g-MAH/2-Ampy

Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tipo de enlace	Tipo de vibración
3500-2200	O-H	Tensión
3000-2700 (solapada)		Tensión asimétrica y simétrica
1781	C=O (imida)	Estiramiento
1722	C=O (amida)	Estiramiento simétrico
1709	C=O (ácido)	Estiramiento simétrico
1655, 1588 y 1298	RCONHR'	Tensiones de Amida secundaria
1650-1450 (solapada)	C=C (aromático)	Cuatro tensiones de anillo aromático monosustituído
1462	C-H en $\text{CH}_2$ y $\text{CH}_3$	Flexión tijera
1365	C-H en $\text{CH}_2$ y $\text{CH}_3$	Deformación simétrica
1089	C-N	Estiramiento
775	C-H (4 H vecinos)	Flexión
720	C-H en $\text{CH}_2$	Balanceo

Aunque al utilizar diferentes PE, aparecieron en general las mismas absorciones en el infrarrojo, también es de hacer notar, que en el espectro se observó mejor resolución y definición de las bandas pertenecientes al PEZr-g-MAH/2-Ampy en proporciones 1:1 y 1:0,5 y al PE7000F-g-MAH/2-Ampy 1:0,25, lo cual permite suponer que en estos agentes compatibilizantes hubo una condensación más trascendente. Al mismo tiempo, hay que considerar que la 2-Ampy se encuentra más impedida que la 4-Ampy para acercarse al polímero funcionalizado, ya que su grupo amino en posición *orto* está

siendo afectado por la nube electrónica del nitrógeno presente en el anillo piridínico. Esto conlleva a especular que la inserción de este monómero ocurre en menor grado.

#### Calorimetría diferencial de barrido

Las figuras 54 y 55 muestran las endotermas de fusión y exotermas de cristalización de los agentes compatibilizantes sintetizados a partir de PEZr-g-MAH, variando la concentración de 2-Ampy, respectivamente. En ellas se puede apreciar que las propiedades térmicas fueron prácticamente invariables al emplear proporciones 1:1 y 1:0,5, pero al utilizar concentración 1:0,25, las temperaturas de fusión y cristalización descendieron 3,9°C, y la entalpía de fusión 22 J·g<sup>-1</sup>, lo cual se traduce en una reducción no significativa de 7% en la cristalinidad (Tabla 22). Aunque es la concentración más baja de aminopiridina, los resultados apuntan que hubo una modificación estructural mayor, que a concentraciones superiores.

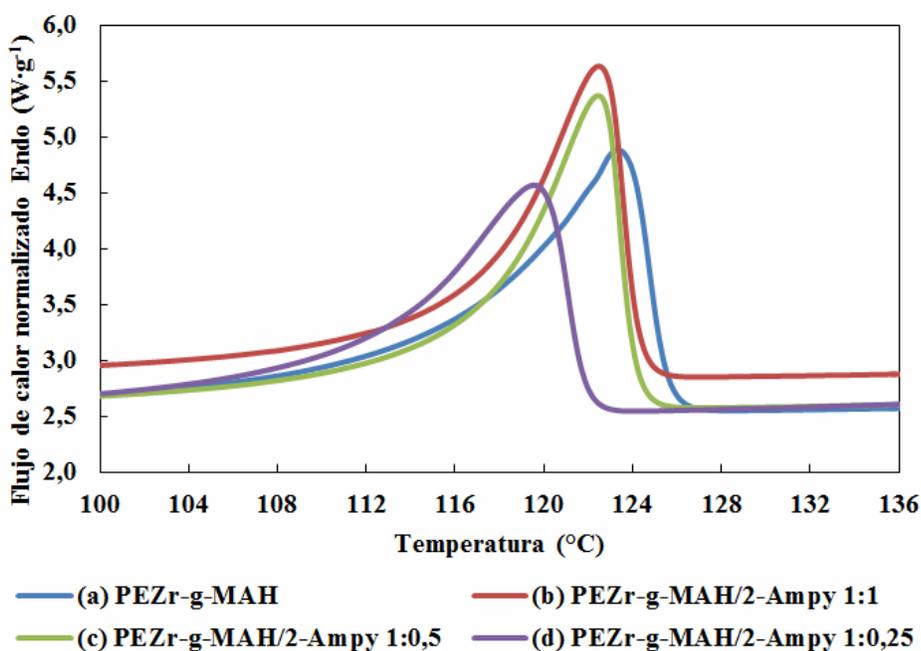


Figura 54. Barridos de calentamiento de los agentes compatibilizantes sintetizados a partir de PEZr-g-MAH y 2-aminopiridina a diferentes proporciones

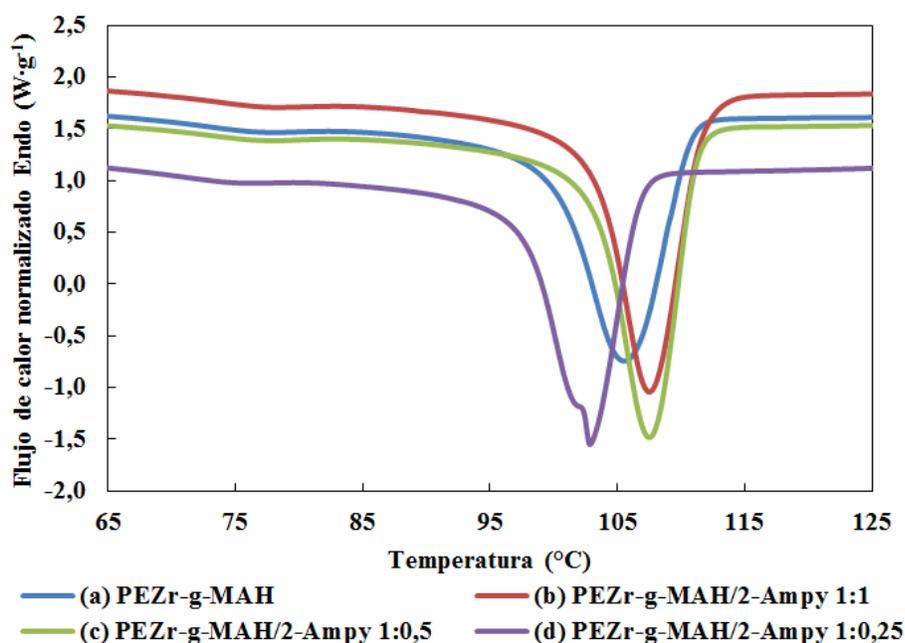


Figura 55. Barridos de enfriamiento de los agentes compatibilizantes sintetizados a partir de PEZr-g-MAH y 2-aminopiridina a diferentes proporciones

Tabla 22. Propiedades térmicas de los agentes compatibilizantes sintetizados a partir de PEZr-g-MAH y 2-ampy a diferentes proporciones

	$T_f$ (°C)	$T_{f\ onset}$ (°C)	$\Delta H_f$ (J·g <sup>-1</sup> )	$T_c$ (°C)	$T_{c\ onset}$ (°C)	$\Delta H_c$ (J·g <sup>-1</sup> )	(1- $\lambda$ ) %
PEZr-g-MAH	123,4	117,0	128	105,5	110,7	-135	44
PEZr-g-MAH/2-Ampy 1:0,25	119,5	111,3	106	102,8	106,8	-115	37
PEZr-g-MAH/2-Ampy 1:0,5	122,5	116,6	115	107,5	111,3	-135	40
PEZr-g-MAH/2-Ampy 1:1	122,5	116,4	114	107,5	111,8	-132	39

Un comportamiento análogo se observó en los agentes compatibilizantes obtenidos a partir de PE7000F-g-MAH, tanto en las endotermas de fusión como en las exotermas de cristalización (Figuras 56 y 57 respectivamente). La disminución en la  $T_f$  fue muy leve en todos los rangos de concentraciones estudiadas (menor de 1,6°C), al igual que el

aumento de la  $T_c$  (inferior a  $2^\circ\text{C}$ ). El menor grado de cristalinidad (38%) se observó para la proporción 1:0,25 (Tabla 23).

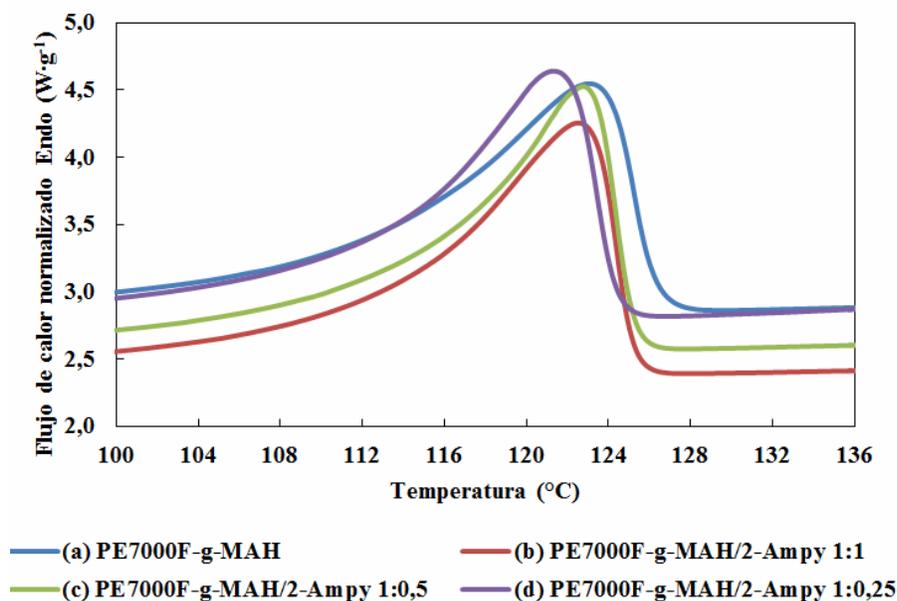


Figura 56. Barridos de calentamiento de los agentes compatibilizantes sintetizados a partir de PE7000F-g-MAH y 2-aminopiridina a diferentes proporciones

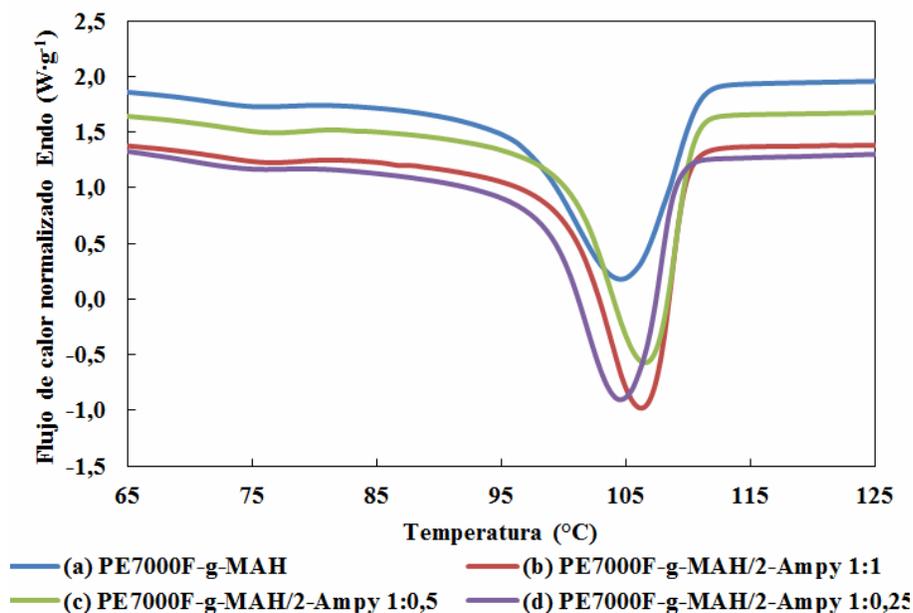


Figura 57. Barridos de enfriamiento de los agentes compatibilizantes sintetizados a partir de PE7000F-g-MAH y 2-aminopiridina a diferentes proporciones

Tabla 22. Propiedades térmicas de los agentes compatibilizantes sintetizados a partir de PE7000F-g-MAH y 2-ampy

	$T_f$ (°C)	$T_{f\ onset}$ (°C)	$\Delta H_f$ (J·g <sup>-1</sup> )	$T_c$ (°C)	$T_{c\ onset}$ (°C)	$\Delta H_c$ (J·g <sup>-1</sup> )	(1- $\lambda$ ) %
PE7000F-g-MAH	123,0	110,8	121	104,6	111,0	-144	42
PE7000F-g-MAH/2-Ampy 1:0,25	121,4	111,8	110	104,6	109,1	-126	38
PE7000F-g-MAH/2-Ampy 1:0,5	122,7	114,2	117	106,6	110,4	-129	40
PE7000F-g-MAH/2-Ampy 1:1	122,5	111,8	124	106,3	110,0	-131	43

#### Microscopia electrónica de barrido

La morfología de los agentes compatibilizantes sintetizados con PEZr-g-MAH y 2-Ampy se aprecia en la figura 58. Los “stacks” visualizados en el PEZr no se observan en los nuevos agentes compatibilizantes, y puede apreciarse un mayor incremento de las zonas oscuras (regiones amorfas), aunque el cambio en la morfología no es tan pronunciado como al utilizar 4-Ampy.

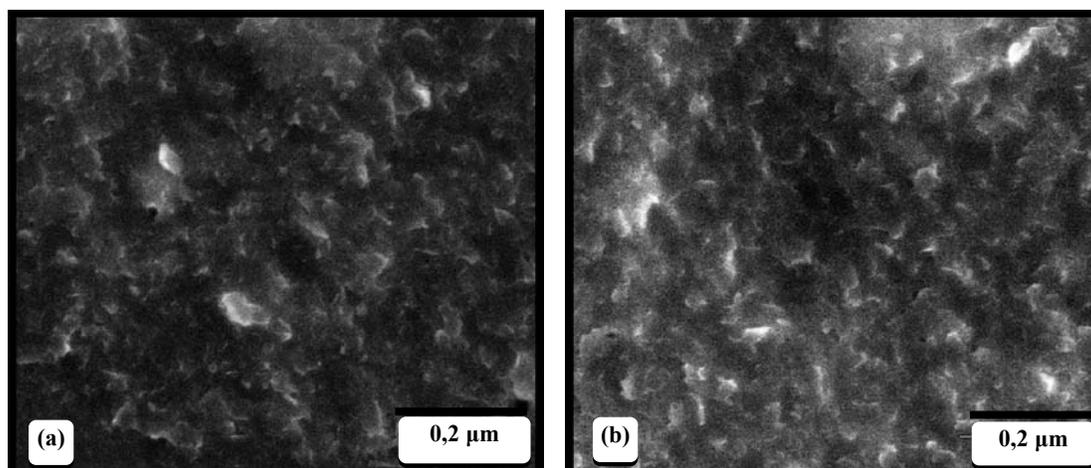


Figura 58. Micrografía MEB de PEZr-g-MAH/2-Ampy a diferentes proporciones: (a) 1:0,5 y (b) 1:1

## Caracterización de los nanotubos de carbono por microscopia electrónica de barrido.

En la figura 59 se presentan las micrografías obtenidas por MEB para los NTC utilizados para preparar el nanocompuesto a diferentes resoluciones. Aunque no se observan NTC aislados, si es posible apreciar grandes paquetes, alargados, formando ramas, los cuales tienden a aglomerarse debido a las interacciones entre la nube  $sp^2$  de carbono (Castro, 2006).

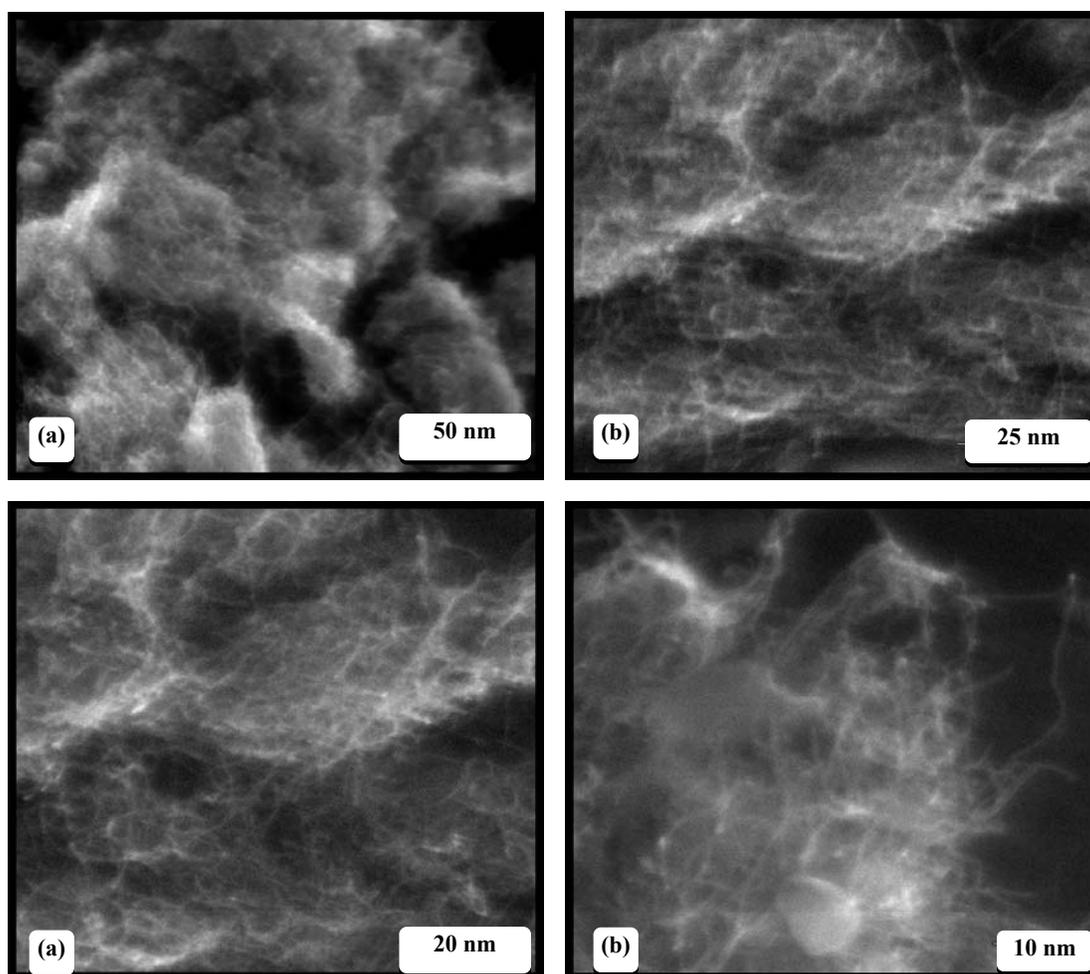


Figura 59. Micrografías por MEB de NTC a diferentes resoluciones (a) 50 nm, (b) 25 nm, (c) 20 nm y (d) 10 nm

Estos mismos resultados, ya han sido reportados por otros investigadores tales como

Yuen *et al.*, 2007, quienes encontraron que los nanotubos de carbono no modificados se agrupan en una estructura enrollada y enredada (Figura 60).

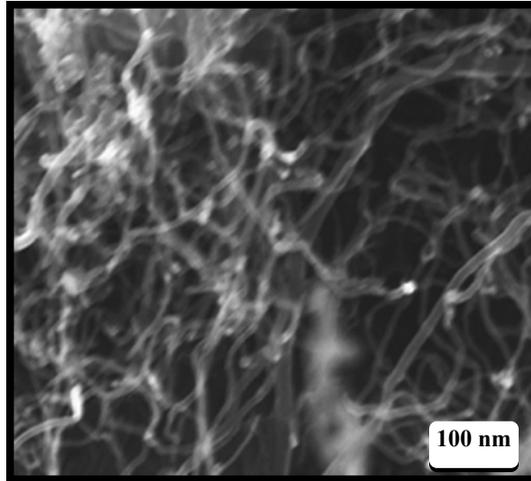


Figura 60. Micrografía MEB de nanotubos de carbono sin modificar (Yuen *et al.*, 2007)

### **Caracterización de los nanocompuestos por microscopía electrónica de transmisión (MET).**

La figura 61 muestra las micrografías obtenidas por MET para los nanotubos de carbono presentes en una matriz de polietileno en ausencia y presencia del agente compatibilizante PEZr-g-MAH/4-Ampy. Primeramente, para PEZr/NTC se observa una distribución muy heterogénea en cuanto a la dispersión de los NTC dentro del polímero, pues se observan grandes regiones en las que se aglomeran, otras en las que apenas se pueden visualizar unos pocos de manera aislada y, finalmente, zonas en las que hay ausencia de ellos (Figura 61a). No obstante, con la adición del agente compatibilizante es notoria la dispersión homogénea del material de refuerzo dentro de la matriz de PEZr; de hecho pueden visualizarse largos NTC separados de forma aislada (Figura 61b). En la figura 60c inclusive puede verse con detalle un NTC inmerso en el polímero a 100 nm.

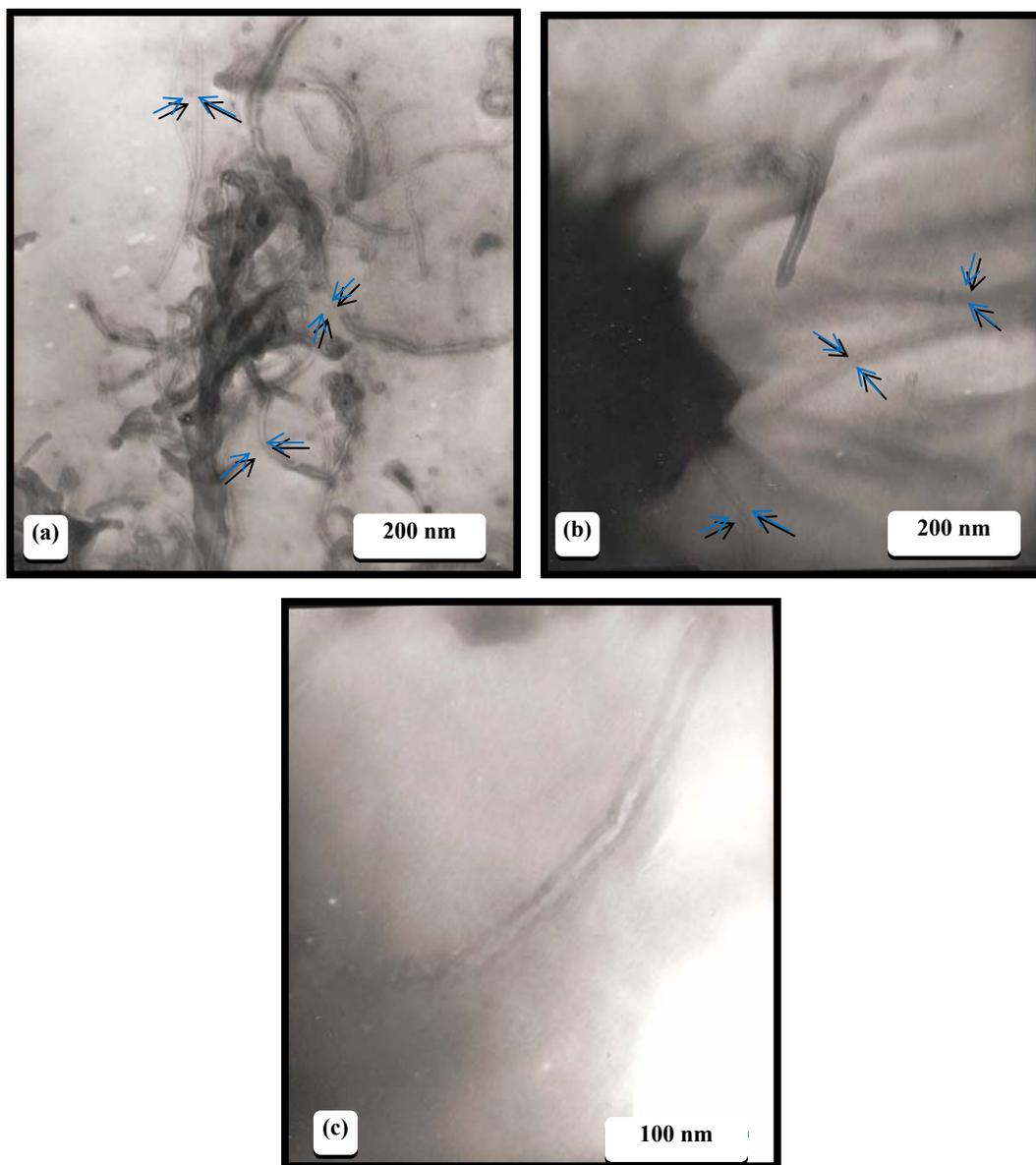


Figura 61. Micrografías MET de (a) PEZr/NTC, (b) PEZr/NTC/PEZr-g-MAH-4-Ampy y (c) detalle de la figura (b)

El nuevo agente compatibilizante, además de promover reacciones intermoleculares por los grupos polares, también fue capaz de desarrollar interacciones con la nube electrónica de los carbonos  $sp^2$  presentes en los NTC, debido a la presencia del anillo piridínico de la 4-Ampy, lo cual favoreció la dispersión. Por ello, la adición de apenas un 20% de compatibilizante y 1% de NTC, generó cambios significativos en la matriz. Evidencia de este comportamiento ha sido propuesto por Thomassin *et al.*, 2010, quienes

lo representan esquemáticamente en la figura 62 utilizando polipropileno funcionalizado con anhídrido maleico (PP-g-MA) y aminometilpiridina (AMP).

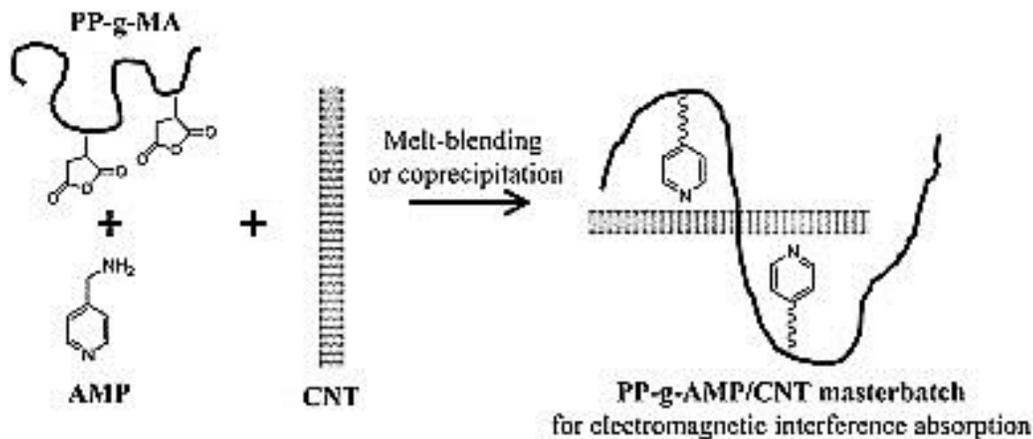


Figura 62. Interacción entre el agente compatibilizante y los NTC cargados a la matriz de PP (Thomassin *et al.*, 2010)

La dispersión encontrada de los NTC dentro de la matriz de PE en presencia del agente compatibilizante garantizará un mejor reforzamiento mecánico y es prueba de que la modificación química o estructural, con suficientes grupos funcionales reactivos, fue llevada a cabo exitosamente y es deseable o atractiva en campos de nuevos materiales y en el desarrollo de mezclas.

## CONCLUSIONES

La funcionalización del PEAD con AAm y MAH fue efectiva, lo cual pudo comprobarse por las técnicas de FT-IR, DSC y MEB, con grados de funcionalización por encima del 2% mol.

Los nuevos agentes compatibilizantes presentaron absorciones características de C=O de amida, imida y ácidos, por ello se propuso una mezcla de productos, y una combinación de reacciones de amidación-imidación.

La síntesis de los agentes compatibilizantes con 4-Ampy fue efectiva en proporciones equimolares usando PEZr como polímero base y en proporciones 1:0,25 usando PE7000F como material de partida.

El estudio de la morfología reveló las características semicristalinas propias del PEAD, evidenciando cambios después de ser funcionalizado con MAH, y sobre todo, al modificarlos por condensación con las aminopiridinas.

Los nanotubos de carbono forma conglomerados enredados al ser cargados en el PE, mientras que, empleando el agente compatibilizante PEZr-g-MAH/4-Ampy 1:1 se observa una mejor dispersión.

El PEZr-g-MAH/4-Ampy 1:1 es un potencial agente promotor de dispersión de NTC en matrices apolares como el PE.

La funcionalización y condensación a partir del PE7000F se vio afectada por los aditivos que poseía el PE

## BIBLIOGRAFIA

- Bower, D. 2002. *An Introduction Polymer Physics*. Cambridge University Press. New York.
- Brydson, J.A. 1999. *Plastic Material*. Séptima Edición. Butterworth Heinemann. Oxford.
- Ciardelli, F.; Aglietto, M.; Ruggeri, G.; Bertani, R.; Benedetti, E.; D'Alessio, A. y Vergamini, P. 1991. Functionalization of polyolefins and their molecular interactions in blends with polar polymers. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 56: 191–204.
- Castro, A. 2006. “La nanotecnología en los polímeros: nanotubos de carbono”. “Chymeia, Especial Nanociencia y Nanotecnología”. <<http://es.scribd.com/doc/18504003/Nanotubos-de-Carbono-en-Polimeros-Chymeia-7-Mar-2007-p>> (02/03/2012)
- Cui, L. y Paul, D.R. 2007. Evaluation of amine functionalized polypropylenes as compatibilizers for polypropilene nanocomposites. *Polymer*, 48(1):1632-1640.
- Fatou, J. y Rojas de Gáscue, B. 2000. Melting of functionalized polyethylenes with diethylmaleate. *Polymer Bulletin* 44: 285–292.
- Figuera, W.; Rojas de Gáscue, B.; Prin, J.; Castillo, V. y Müller, A.J. 2008. Evaluación de mezclas basadas en el polímero biodegradable polihidroxibutirato y polietileno funcionalizado con acrilamida y dietilmaleato. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 9(3):201-205.
- González, B.; Valea, A. y González, M.L. 2009. Efectos de la adición de compatibilizantes y cargas en la cristalinidad de la poliamida 6. *Anales de Mecánica de la Fractura*, 26(1):220-225.
- Gooch, J. 2007. *Encyclopedic Dictionary of Polymers*. Springer. Atlanta.
- Jiang, C.; Filippi, S. y Magagnini, P. 2003. Reactive compatibilizer precursors for LDPE/PA6 blends. II: maleic anhydride grafted polythylenes. *Polymer*, 44:2411-2422.
- López, M. 1997. Morfología y propiedades de termoplásticos reforzados con fibras orgánicas cortas. Efecto de la modificación de la interfase. Tesis doctoral. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, España.
- Lozano, T. 1998. Compatibilización de materiales plásticos mezclas PET-HDPE. Tesis de maestría. Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de

Nuevo León, México.

Macosko, C. W.; Lu, Q. W. y Horrión, J. 2005. Melt amination of polypropylenes. *Polymer*, 48(1):4217–4232.

Martin, Z., Gómez, M. y Jiménez, I. 2011. Material polímero en polvo modificado por plasma para uso como agente compatibilizante en mezclas y composites poliméricos. Patente de Invención. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Oficina Española de Patentes y Marcas, Madrid.

Martinelli, M.; Froimowicz, P.; Calderón M. y Strumia, M. 2003. Materiales polímeros funcionalizados. Parte I: Síntesis y polimerización de monómeros funcionalizados. *Revista Iberoamericana De Polímeros*, 4(4):30-47.

McMurry. 2000. *Organic Chemistry*. Quinta Edición. Brooks/Cole. Pacific Grove

Meaño, N. 2002. Estudio de las propiedades físico-químicas del polietileno lineal de ultra baja densidad modificado y mezclado con un copoliéster aromático. Tesis de grado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.

Passaglia, E.; Coiai, S. y Augier, S. 2009. Control of macromolecular architecture during the reactive functionalization in the melt of olefin polymers. *Progress in Polymer Science*, 34:911-947.

Peacock, A. 2000. Handbook of polyethylene: structures, properties and applications. Marcel Dekker. New York.

Prin, J.; Rojas de Gáscue, B.; Hernández, G.; Reyes, Y.; López-Carrasquero, F.; López, J. y Puig, C. 2007. Caracterización por MET y DSC del polietileno funcionalizado con dietiléster del ácido maleico (DEM) y deciléster del ácido itacónico (MI). *Acta Microscópica*, 16(2):219-220.

Ramos, J. 2009. Estudio de la microestructura y propiedades físico-químicas de polipropilenos modificados post-reactor vía peróxido y con agentes funcionalizantes. Tesis de grado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.

Rivero, J. 2011. Estudio de la funcionalización de polietileno de alta densidad con acrilamida, ácido itacónico y monoitaconato de octilo. Tesis de grado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.

Roca, I. 2005. Estudio de las propiedades y aplicaciones industriales del polietileno de alta densidad (PEAD). Tesis de grado. Facultad de Ingeniería, Universidad de San Carlos de Guatemala, Guatemala.

Rojas de Gáscue, B.; Fatou, J.; Martínez, M. y Laguna, O. 1997. The characterization of

high-density polyethylenes functionalized with diethylmaleate: correlation between FT-IR and  $^{13}\text{C}$ -NMR Data. *European Polymer Journal*, 33(5):725-728

Rojas de Gáscue, B.; López, J.; Prin, J.; Hernández, G.; Reyes, Y.; Marcano, L.; López, F.; Puig, C. y Muller, A. 2005. Síntesis y caracterización de agentes compatibilizantes obtenidos a partir de polietilenos y diferentes monómeros polares. *Interciencia*, 30(7):388-394.

Rojas de Gáscue, B.; Méndez, B.; Manosalva J.L.; López, J.; Ruiz Santa Quiteria, V. y Müller, A.J. 2002. Experimental analysis of the grafting products of diethyl maleate onto linear and branched polyethylenes. *Polymer*, 43: 2151-2159

Sánchez, S., Méndez, J., Medellín, F., Ramírez, E., Martínez, J., Soto, H., Muñoz, L. y Neira, G. 2009. Effect of PEGMA/amine silane compatibilizer on clay dispersion of polyethylene-clay nanocomposites. *Polym. Bull.*, 63:921–933

Semsarzadeh, M.A. y Poursorkhabi, V. 2009. Synthesis and kinetics of non-isothermal degradation of amide grafted high density polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 94: 1860–1866

Skoog, D., West, D., Holler, F. y Crouch, S. 2005. Química Analítica. Octava edición. International Thomson Editores S.A. México.

Spencer, M.; Parent, J. y Whitney, R. 2003. Composition distribution in poly(ethylene-graft-vinyltrimethoxysilane). *Polymer*, 44: 2015–2023.

Tenía R. 2003. Síntesis y caracterización de complejos de metales de transición con ligandos del tipo  $(2\text{-Py}_3)\text{X}$ . Estudio de sus propiedades catalíticas hacia la polimerización de olefinas. Tesis de Maestría. Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Caracas.

Thomassin, J.; Huynen, I.; Jerome, R. y Detrembleur, C. 2010. Functionalized polypropylenes as efficient dispersing agents for carbon nanotubes in a polypropylene matrix; application to electromagnetic interference (EMI) absorber materials. *Polymer*, 51:115–121.

Villanueva, M. 2009. Materiales nanocompuestos basados en polietileno y filosilicatos laminares obtenidos por mezclado en fundido. Estructura y propiedades. Tesis doctoral. Departamento de Ingeniería de Sistemas Industriales y Diseño, Universitat Jaume I, Castellón.

Wade, L. G. 2004. *Química Orgánica*. Quinta Edición. Pearson Prentice-Hall. Madrid  
Yang, L.; Zhang, F.; Endo, T. y Hirotsu, T. 2002. Structural characterization of maleic anhydride grafted polyethylene by  $^{13}\text{C}$  NMR Spectroscopy. *Polymer*, 43:2591-2594.

Yang, L.; Zhang, F.; Endo, T. y Hirotsu, T. 2003. Microstructure of maleic anhydride grafted by High-resolution Solution-State NMR and FTIR Spectroscopy. *Macromolecules*, 36:4709-4718.

Yuen, S., Ma, C., Lin, Y. y Kuan, H. 2007. Preparation, morphology and properties of acid and amine modified multiwalled carbon nanotube/polyimide composite. *Composites Science and Technology*, 67:2564-2573.

Yuncan, Z. y Li, H. 2003. Functionalization of high density polyethylene with maleic anhydride in the melt state through ultrasonic initiation. *Polymer Engineering and Science*, 43(4):774-782

## **HOJA DE METADATOS**

## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/6

<b>Título</b>	Síntesis y Caracterización de Agentes Compatibilizantes Obtenidos a Partir de Polietilenos Funcionalizados con Anhídrido Maleico y Derivados de Aminopiridina
<b>Subtítulo</b>	

### Autor(es)

<b>Apellidos y Nombres</b>	<b>Código CVLAC / e-mail</b>	
ROJAS B., MARÍA J.	<b>CVLAC</b>	<b>18.228.415</b>
	<b>e-mail</b>	marijo_2289@hotmail.com

### Palabras o frases claves:

Polietileno
Funcionalización
Agentes compatibilizantes
Reacciones de condensación
Aminación

## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/6

### Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias Básicas	Química

### Resumen (abstract):

El objetivo de esta investigación se fundamentó en la síntesis y caracterización de nuevos agentes compatibilizantes obtenidos a partir de polietilenos de alta densidad, acrilamida, anhídrido maleico y derivados de aminopiridina en solución. El proceso se llevó a cabo mediante reacciones de funcionalización y condensación. Los productos fueron caracterizados por espectroscopia FT-IR, DSC y MEB. En el análisis por FT-IR se detectaron bandas de absorción características del polietileno: vibraciones de tensión C-H a 2919 y 2850  $\text{cm}^{-1}$  y vibraciones de deformación C-H a 1465, 1365 y 724  $\text{cm}^{-1}$ . Además, estiramientos de C=O en grupos amida e imida a 1720 y 1776  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, y absorciones a 770 y 820  $\text{cm}^{-1}$  en la huella dactilar diferenciando las posiciones 2-Ampy y 4-Ampy. Esto evidenció la inserción exitosa de los derivados de aminopiridina en la cadena de PE. Los grados de funcionalización se estimaron a partir de una curva de calibración obtenida por espectroscopía FT-IR y patrones de PE-g-DEM, resultando altos porcentajes cuando se funcionalizó el PEZr con AAm y el PE7000F con MAH. Los análisis por DSC reflejaron que los nuevos agentes compatibilizantes disminuyeron significativamente su temperatura de fusión, temperatura de cristalización,  $T_c$ , y entalpía de fusión,  $\Delta H_f$ , en comparación con el PE de partida. Esto originó un descenso drástico en el grado de cristalinidad ( $1-\lambda$ ) desde 66% (PE) hasta 44% para el PE-g-MAH/2-Ampy y 34% en el PE-g-MAH/4-Ampy. La caracterización por MEB evidenció el cambio en la morfología. En resumen, todos los resultados obtenidos (FTIR, DSC, y MEB) revelan que los nuevos agentes compatibilizantes poseen grupos funcionales suficientes para interactuar exitosamente para ser aplicados como agentes de dispersión de NTC en el campo del diseño de nanomateriales, debido a que conservan en su estructura anillos aromáticos.

## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/6

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
<b>Rita Tenía</b>	<b>ROL</b>	CA <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input checked="" type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	<b>CVLAC</b>	
	<b>e-mail</b>	<b>rtenia@hotmail.com</b>
	<b>e-mail</b>	
<b>Blanca Rojas de Gásque</b>	<b>ROL</b>	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	<b>CVLAC</b>	
	<b>e-mail</b>	<b>blanca_gascue@yahoo.com</b>
	<b>e-mail</b>	
<b>Asdrúbal Cedeño</b>	<b>ROL</b>	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	<b>CVLAC</b>	
	<b>e-mail</b>	
	<b>e-mail</b>	

Fecha de discusión y aprobación:

Año Mes Día

2012	02	18
------	----	----

Lenguaje: Spa

## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/6

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
TESIS-rojasmajo.DOC	Application/word

Alcance:

Espacial:                      Universal                      (Opcional)

Temporal:                      Intemporal                      (Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo: Licenciatura en Química.

Nivel Asociado con el Trabajo: Licenciada

Área de Estudio: Química

Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado: Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre

# Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/6



UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
CONSEJO UNIVERSITARIO  
RECTORADO

CUN°0975

Cumaná, 04 AGO 2009

Ciudadano  
**Prof. JESÚS MARTÍNEZ YÉPEZ**  
Vicerrector Académico  
Universidad de Oriente  
Su Despacho

Estimado Profesor Martínez:

Cumplo en notificarle que el Consejo Universitario, en Reunión Ordinaria celebrada en Centro de Convenciones de Cantaura, los días 28 y 29 de julio de 2009, conoció el punto de agenda **"SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN PARA PUBLICAR TODA LA PRODUCCIÓN INTELECTUAL DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UDO, SEGÚN VRAC N° 696/2009"**.

Leído el oficio SIBI – 139/2009 de fecha 09-07-2009, suscrita por el Dr. Abul K. Bashirullah, Director de Bibliotecas, este Cuerpo Colegiado decidió, por unanimidad, autorizar la publicación de toda la producción intelectual de la Universidad de Oriente en el Repositorio en cuestión.



Comunicación que hago a usted a los fines consiguientes.

Cordialmente,

JUAN A. BOLANOS CUNVELO  
Secretario



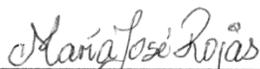
C.C: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación de Teleinformática, Coordinación General de Postgrado.

JABC/YGC/marija

Apartado Correos 094 / Telfs: 4008042 - 4008044 / 8008045 Telefax: 4008043 / Cumaná - Venezuela

## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso- 6/6

**Artículo 41 del REGLAMENTO DE TRABAJO DE PREGRADO (vigente a partir del II Semestre 2009, según comunicación CU-034-2009) :** “los Trabajos de Grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y sólo podrán ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al Consejo Universitario para su autorización”.



---

Rojas B., María J.



---

M.Sc. Rita Tenía  
Tutor